
Stabile und effiziente Kathoden für organische Leuchtdioden

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.) genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Andrea Gassmann, geboren
am 03.02.1981 in Fogarasch



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Stabile und effiziente Kathoden für organische Leuchtdioden

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften genehmigte Dissertation von Andrea Gassmann, geboren am 03.02.1981 in Fogarasch

Erstgutachter: Prof. Heinz von Seggern

Zweitgutachter: Prof. Wolfram Jaegermann

Tag der Einreichung: 10.05.2010

Tag der Prüfung: 16.07.2010

Darmstadt 2010 - D17

Thomas Edison hat jahrelang an der Glühbirne gebastelt, nichts hat funktioniert. Er wurde in einem Interview gefragt: "Wie haben Sie das ausgehalten, so viele tausend Male zu scheitern?"

"Ich bin nie gescheitert. Ich habe erfolgreich Wege eliminiert, die nicht zum Ziel führten", antwortete er.

Mein Glück kommt selten allein..., Dr. med. Eckart von Hirschhausen



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation der Arbeit	5
2. Aufgabenstellung	7
3. Theoretische Grundlagen	9
3.1. Organische Halbleiter	9
3.2. Organische Leuchtdioden	10
3.3. Analyse von Metall/ Halbleiter-Kontakten mithilfe der Impedanzmessung	16
3.4. Grenzflächenanalyse mittels Photoelektronenspektroskopie	18
3.5. Austrittsarbeitsmessung mit der Kelvinsonde	22
4. Experimentelles	24
4.1. Verwendete Materialien	24
4.2. Einige weiterführenden Bemerkungen zu BCP und Li_3PO_4	27
4.3. Bauteilherstellung	31
4.4. Methoden zur Charakterisierung der Funktionsschichten und der Bauteile	33
I. Die Aluminium-Magnesium-Legierung AlMg3	39
5. Injektionseigenschaften	39
5.1. Injektionseigenschaften von AlMg3	39
5.2. Injektionseigenschaften von Al:Mg-Legierungen	41
6. Oxidationsschutz von AlMg3	42
7. Zusammenfassung der Ergebnisse zu AlMg3	43
II. Injektion über eine organische Injektionsstufe	45
8. Theoretische Beschreibung des Injektionsmodells über eine Zwischenstufe	46
8.1. Vorstellung des theoretischen Modells	46
8.2. Limitierungen des Modells	47
9. Experimente zur Injektion über eine Zwischenstufe	49
9.1. Gewählte Materialpaarung	49
9.2. Elektrische Charakterisierung der Dioden mit einer Injektionsstufe	50
9.3. Modellierung der gewählten Materialkombination	52
9.4. Gibt es doch Beispiele für Tandeminjektion in der Literatur?	53

10. Zusammenfassung der Ergebnisse zur Tandeminjektion von Elektronen	54
III. Die Li_3PO_4 / Al-Kathode	55
11. Phänomenologische Betrachtung bipolarer Bauteile	57
12. Untersuchungen zur Wirkungsweise der Li_3PO_4 / Al-Kathode anhand von Diodenstrukturen	60
12.1. Einfluss von Löchern auf die Elektroneninjektion und Rolle der Depositionsreihenfolge .	60
12.2. Dotierfähigkeit von Li_3PO_4	63
12.3. Einfluss anderer Deckmetalle	68
13. Grenzflächenexperimente	69
13.1. Charakterisierung der reinen Lithiumphosphatschicht	69
13.2. Die Alq_3 / „ Li_3PO_4 “-Grenzfläche	72
13.3. Die Al / „ Li_3PO_4 “-Grenzfläche	81
13.4. Zusammenfassung der Grenzflächenuntersuchungen und Schlussfolgerungen	89
14. Modellvorstellung zur Wirkungsweise der „Li_3PO_4“ / Al-Kathode	89
15. Zusammenfassung der Untersuchungen zur „Li_3PO_4“ / Al-Kathode	93
16. Zusammenfassung der Arbeit	94
Anhang	97
A. Experimentelle Parameter	97
B. Leuchtverhalten von Dioden mit dem Aufbau PEDOT:PSS / α-NPD / Al	98
C. Quanteneffizienz der verwendeten Photodioden	100
D. Banddiagramme einiger hergestellter Leuchtdioden	100
E. Betrachtung zweier gegeneinander verschobener Gaußkurven	101
F. Verwendete Parameter zur Abschätzung des Dipolmoments von AlPO_4	102
Literaturverzeichnis	103
Danksagung	113
Eidesstattliche Erklärung	117

1 Einleitung und Motivation der Arbeit

Organische Halbleiter gehören zu jener Materialklasse, die in den letzten Jahrzehnten aufgrund ihrer vielseitigen optischen und elektrischen Eigenschaften mehr und mehr Aufmerksamkeit erfahren haben. Obwohl die ersten Arbeiten auf dem Gebiet der Elektrolumineszenz organischer Kristalle (v.a. Anthracen) bereits in den 50er und 60er Jahren des letzten Jahrhunderts durchgeführt worden sind [1–4], sollte es noch mehrere Jahrzehnte dauern, bis 1987 die erste organische Leuchtdiode (*engl.* organic light-emitting diode oder OLED) auf Dünnschichtbasis von Tang und van Slyke vorgestellt werden konnte [5]. Im Gegensatz zu ihren „Vorgängern“ aus Anthracen, welche aufgrund der großen Dicke der Kristalle (mehrere μm) erst bei Anlegen von über 100 V elektrischer Spannung lumineszierten, reichen für diese Bauteile aufgrund der dünnen organischen Funktionsschichten (etwa 100 nm) schon wenige Volt zur Aussendung von Licht aus. Ein weiterer Wendepunkt in der Geschichte der Elektrolumineszenz aus organischen Halbleitern war das Jahr 1990, als Burroughes u.a. von auf organischen Polymeren basierten OLEDs berichteten [6]. Damit standen nun auch einfache nass-chemische Herstellungsverfahren wie das Lackschleudern von gelösten organischen Halbleitern zur Verfügung. Heute koexistieren zwar OLEDs aus niedermolekularen Verbindungen und Polymeren, der Großteil kommerzieller Anwendungen (siehe unten) basiert allerdings auf den erstgenannten niedermolekularen Verbindungen.

Die Attraktivität der organischen Leuchtdioden gegenüber ihren anorganischen Pendants resultiert in erster Linie daraus, dass es sich bei diesen Bauteilen um selbstleuchtende Flächenstrahler mit Lambertscher Abstrahlcharakteristik handelt, so dass der Leuchteindruck nicht vom Blickwinkel abhängig ist. Weiterhin kann die Farbe des emittierten Lichtes durch Design der molekularen Bausteine gezielt maßgeschneidert werden. Die Bauteile arbeiten energieeffizient bei elektrischen Spannungen von unter 10 V. Diese Eigenschaften machen die OLEDs für Displayanwendungen interessant, insbesondere für den Bereich der tragbaren Elektronik (*engl.*: portable electronics). Aufgrund der geringen Schichtdicken der organischen Funktionsschichten von lediglich etwa 100-200 nm und der vielfältigen Depositionsmöglichkeiten der organischen Halbleiter bei niedrigen Prozesstemperaturen (thermisches Verdampfen, Lackschleudern, Tauchbeschichten, Drucken, ...) eröffnen OLEDs auch ein breites Spektrum an Gestaltungsfreiheiten im Bauteilaufbau: Flexible Substrate aus Kunststoff können verwendet werden, aber auch die Bauteilintegration in Fenster, Tapeten oder Kleidung ist denkbar. Nicht zuletzt wird daran gedacht, OLEDs zu Beleuchtungszwecken zu verwenden.

Bis heute hat es große Fortschritte hinsichtlich des optimierten Bauteilaufbaus, der Effizienzsteigerung und in der weiteren Aufklärung der grundlegenden Prozesse in einer komplex aufgebauten organischen Leuchtdiode gegeben, obwohl noch immer viele Fragen offen sind: Diese betreffen vor allem Degradationsprozesse der organischen Materialien im Betrieb, also die doch sehr limitierte Lebensdauer der Dioden, welche einen Nachteil von OLEDs gegenüber anorganischen Dioden darstellt. Herausforderungen gibt es auch bei der Vergrößerung der Leuchtfläche (*engl.* upscaling).

Trotz dieser Beeinträchtigungen haben es OLEDs erfolgreich geschafft, in den Markt für Displayanwendungen in elektronischen Kleingeräten (Bildschirmdiagonalen 2"-4") einzutreten¹: Monochrome

¹ Aktuelle Entwicklungen im Bereich der OLED-Anwendungen für Displays, Fernseher und Beleuchtung können unter www.oled-info.com nachgelesen werden.

Anzeigeelemente werden beispielsweise in Autoradios oder mp3-Playern eingesetzt. Die Vielzahl der kommerziellen organischen Displays ist allerdings mehrfarbig und findet sich vorwiegend in Mobiltelefonen, aber auch in Kamerabildschirmen oder digitalen Bilderrahmen. Sogar erste Anwendungen in Fernsehbildschirmen werden von Sony (Bildschirmdiagonale 11") und LG (Bildschirmdiagonale 15") seit Kurzem zum Kauf angeboten. Während OLEDs in Displays mittlerweile etabliert sind, stecken sie für Beleuchtungszwecke dagegen noch in den Kinderschuhen: Die ersten Schritte in Richtung der Kommerzialisierung wurden allerdings schon von OSRAM Opto Semiconductors begangen, als 2008 zusammen mit einem renommierten Lichtdesigner die erste OLED-Tischlampe „Early Future“ und 2009 die erste OLED-Lichtkachel „ORBEOS“ vorgestellt wurden [7].

Im zweiten Quartal des Jahres 2009 wurden weltweit bereits 192 Mio. \$/Quartal Umsatz mit OLED-Displays gemacht, für 2016 wird sogar ein Gesamtumsatz von 6,2 Milliarden \$ vorhergesagt [8]. Diese Beträge sollten aber nicht darüber hinweg täuschen, dass der Handel mit OLEDs verglichen mit den Umsätzen, die mit konventionellen Lichttechnologien gemacht werden, noch verschwindend gering ist: Der Jahresbericht des führenden Lampenherstellers OSRAM GmbH weist für das Geschäftsjahr 2008 beispielsweise allein für den Bereich „General Lighting“ etwa 2,35 Mrd. € Umsatz aus.

Nichtsdestotrotz dokumentieren oben genannte steigenden Zahlen für die OLED-Branche das große Interesse von Firmen, die OLED-Technologie für Display- und auch Beleuchtungsanwendungen zu verbessern und weiter zu fördern. Nicht zuletzt steht die OLED auch im Mittelpunkt politischer Diskussionen über Zukunftstechnologien: Energieeinsparung und Umweltschutz sind hier zwei der zentralen Themen für die Zukunft. Da OLEDs so genannte kalte Lichtquellen sind, erwärmen sie sich im Betrieb kaum und wandeln die elektrische Energie vor allem in Lichtleistung um. Damit sind sie langfristig eine Alternative für Glühlampen und Spotstrahler. Weiterhin bestehen die Funktionsschichten aus rein organischen chemischen Verbindungen und metallorganischen Komplexen und sind damit quecksilberfrei, ein Vorteil gegenüber Energiesparlampen. Diese Beispiele unterstreichen das Potential von organischen Leuchtdioden für so genanntes „Green Light“² und das vielfältige Interesse sowohl der Industrie als auch der Politik.

Aus diesem Grund existieren eine Vielzahl sowohl nationaler als auch EU-weiter Förderinitiativen. Die vorliegende Doktorarbeit wurde im Rahmen des OPAL 2008-Projektes (*engl.* Organic phosphorescent area light, Organische Phosphoreszenzleuchtdioden für Applikationen im Lichtmarkt, 2006-2009) des Bundesministeriums für Bildung und Forschung angefertigt. Das Projekt ist in die Forschungs- und Entwicklungsinitiative „OLED 2015“ eingegliedert und verfolgt das Ziel, die Grundlagen für eine spätere OLED-Serienproduktion und ihre breite Vermarktung voranzutreiben. Zu diesem Zweck haben sich diverse Firmen, Forschungsinstitute und Universitäten zu einem Verbund zusammengeschlossen, um ihre individuellen Kompetenzen zu bündeln. In der Zwischenzeit hat die Förderung des Nachfolgeprojektes TOPAS 2012 (*engl.* Transparent organic phosphorescent devices for application in lightning systems, Transparente organische Phosphoreszenzbauelemente für Anwendungen in Lichtsystemen, 2009-2011) begonnen.

² Das Wort entlehnt sich dem Europäischen GreenLight Programm. Private und öffentliche Einrichtungen verpflichten sich bei Teilnahme freiwillig der Europäischen Union gegenüber, Energie bei der Beleuchtung einzusparen, um die Schadstoffemissionen zu verringern. Weitere Informationen zu dieser Initiative finden sich unter www.eu-greenlight.org.

2 Aufgabenstellung

Um organische Lichtquellen realisieren zu können, ist es neben optimierten Transporteigenschaften der organischen Funktionsmaterialien unerlässlich, eine effiziente Injektion beider Ladungsträgerarten aus den jeweiligen Elektroden, sowie den schnellen Abtransport dieser Ladungen aus den Grenzgebieten neben Anode und Kathode zu gewährleisten. Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit war die Realisierung einer verbesserten Elektroneninjektion aus der Kathode gepaart mit einer erhöhten chemischen Stabilität der zu verwendenden Materialkombination. Das neue Injektionskonzept sollte mit dem derzeit etablierten Standard für Kathodenmaterialien LiF / Al konkurrieren können.

Abbildung 1 gibt eine Übersicht über bisher verwendete Konzepte für effiziente Kathoden für OLEDs: Die häufig verwendeten Alkalimetalle Calcium und Lithium sind dank der niedrigen Austrittsarbeit zwar gut als Kathodenmaterialien geeignet, oxidieren aber leicht aufgrund ihrer Reaktionsfreudigkeit mit Sauerstoff. Um diesen Effekt zu umgehen, ist es sinnvoll, Grenzflächenmodifikationen einzuführen, die unter Verwendung nichtreaktiver Metalle wie Ag oder Al eine effiziente Elektroneninjektion ermöglichen. Dies kann eine Kombination mit reaktiven oder unreaktiven Zwischenschichten umfassen oder auch den Einsatz von Zwischenschichten mit permanentem Dipolmoment.

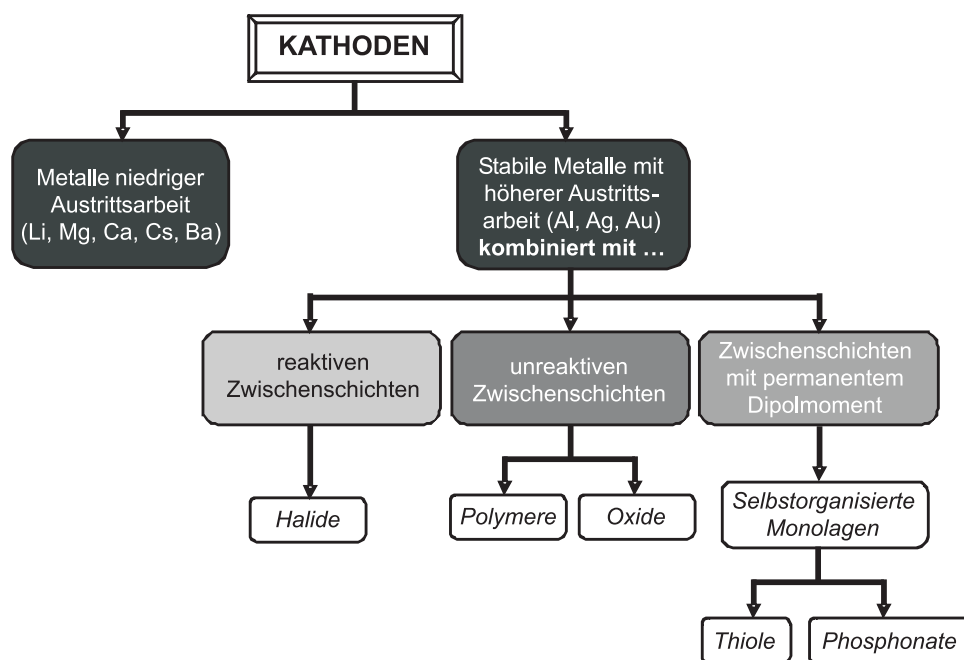


Abbildung 1.: Literaturübersicht über verschiedene Ansätze zu effizienten Kathoden für OLEDs. Eine genauere Beschreibung und die zugehörigen Literaturstellen finden sich in der Einleitung von Teil III der Arbeit.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Verkapselungsansatz zur Herstellung stabiler OLEDs getestet, sowie zwei Grenzflächenmodifikationen zur Injektionsverbesserung untersucht:

- Verkapselungsansatz: Verwendung einer chemisch inerten metallischen Legierung
- Injektionsverbesserung:

-
- Verwendung einer grenznahen Injektionsschicht aus organischen Molekülen mit geeigneter HOMO-/ LUMO-Lage und
 - Einbringen einer dünnen dielektrischen bzw. polaren Zwischenschicht mit kleiner Dielektrizitätszahl.

Teil I wird sich mit der Validierung der chemisch stabilen Aluminium-Magnesium-Legierung AlMg3 als alternative Verkapselungsmethode befassen. In Teil II wird die Verwendung einer grenznahen Injektionsschicht aus organischen Molekülen mit geeigneter HOMO-/ LUMO-Lage als so genannte Injektionsstufe erörtert, während in Teil III eine kombinierte Kathode aus dem Metallsalz Lithiumphosphat und Aluminium diskutiert wird. Der Schwerpunkt der Arbeit umfasst Teil III, welcher erstmals eine Verbesserung der Elektroneninjektion durch diese Materialkombination dokumentiert und nachfolgend die Gründe für die gefundene Injektionsverbesserung erörtert.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Organische Halbleiter

Der Begriff Organische Halbleiter fasst *Kohlenwasserstoffverbindungen mit konjugierten Doppelbindungen*, d.h. abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen, zusammen. Während die sp^2 -Hybridorbitale der Kohlenstoffatome σ -Bindungen ausbilden, entsteht aus den verbleibenden, nicht hybridisierten p_z -Orbitalen ein ausgedehntes π -Elektronensystem, zu dem jedes konjugierte Kohlenstoffatom ein Elektron beisteuert. Diese Elektronen sind im mesomeren System delokalisiert, wobei die effektive Konjugationslänge der Elektronen maximal etwa 6 nm beträgt [9]; für niedermolekulare Verbindungen entspricht dies dem gesamten mesomeren System und in Polymeren etwa 10-15 Wiederholeinheiten. Die σ -Bindungen sind stark, während die π -Bindungen durch die geringe Austauschenergie der Atomorbitale des Kohlenstoffs deutlich schwächer sind. Infolgedessen ist die energetische Aufspaltung (Energielücke) der bindenden π - und antibindenden π^* -Molekülorbitale verhältnismäßig klein. Die beiden Grenzorbitale, das oberste besetzte und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital, werden als HOMO (*engl. highest occupied molecular orbital*) bzw. LUMO (*engl. lowest unoccupied molecular orbital*) bezeichnet. Die energetische Lage des HOMOs ist durch das Ionisationspotential I_p , jene des LUMOs durch die Elektronenaffinität E_A bestimmt. Werden die Grenzorbitale eines organischen Festkörpers mit Überschußladungsträgern besetzt, wechselwirkt das geladene Molekül mit seiner Umgebung. Die umgebenden organischen Moleküle werden polarisiert, was zu einem Energiegewinn gegenüber den HOMO/LUMO-Zuständen eines ungeladenen Moleküls führt, die Energielücke wird damit verkleinert. Den größten Beitrag leistet die elektronische Polarisierung der Nachbarmoleküle (ca. 1 eV). Die molekulare Relaxation des geladenen Moleküls und die Gitterrelaxation liefern deutlich geringere Beiträge (ca. 100 meV bzw. 10 meV). Die Stärke der Polarisierungseffekte ist von der individuellen Umgebung des organischen Moleküls abhängig, weswegen sich die energetische Lage einzelner Molekülorbitale im Festkörper unterscheidet. Bei amorphen *Molekülkristallen* geht man von einer gaußförmigen Abstandsverteilung (Unordnung) der einzelnen Moleküle aus, so dass eine gaußförmige Zustandsdichte der HOMO- und LUMO-Zustände resultiert (siehe auch Abbildung 6). In kristallinen Molekülkristallen liegen analog zu anorganischen Halbleitern Transportbänder vor, diese sind allerdings aufgrund der van-der-Waals-artigen, schwachen intermolekulare Wechselwirkungen sehr schmal und weisen eine Bandbreite von typischerweise lediglich 100 meV [10] auf.

Die elektrischen Eigenschaften der organischen Halbleiter unterscheiden sich fundamental von jenen der Metalle und anorganischen Halbleiter: Zum einen erfolgt der Ladungstransport in diesen zumeist ungeordneten Systemen durch Hüpfprozesse zwischen den Molekülen (genauere Erläuterungen finden sich in Kapitel 3.2.2) und nicht durch Bandtransport, zum anderen eröffnet diese Materialklasse die einzigartige Möglichkeit, optische und elektrische Eigenschaften maßzuschneidern. Durch Design der molekularen Bausteine auf chemischer Ebene kann die Energielücke und damit die Farbe des emittierten Lichtes gezielt verändert werden. Weiterhin können organische Halbleiter die gesamte elektrische Leitfähigkeitsskala abdecken, da es möglich ist, sie durch elektrochemisches Dotieren metallisch leitend zu machen. Für die Entdeckung der elektrisch leitfähigen Polymere wurde im Jahre 2000 der Nobelpreis für Chemie an Heeger, MacDiarmid und Shirakawa vergeben [11].

Organische Halbleiter lassen sich nach der Prozessierung der Schichten in zwei Typen einteilen, die Kleinen Moleküle und die Polymere: *Kleine Moleküle* sind niedermolekulare organische Verbindungen. Die Schichten werden meist durch thermisches Verdampfen im Vakuum hergestellt, weswegen es einfach ist, Schichtstapel aus verschiedenen Materialien herzustellen. Dem gegenüber lassen sich *Polymere* nicht verdampfen ohne sich zu zersetzen und werden daher hauptsächlich aus der Lösung verarbeitet. Die Realisierung von Schichtfolgen ist bei diesen Materialien schwieriger, da die Verfügbarkeit orthogonaler Lösungsmittel³ zwingend notwendig ist.

3.2 Organische Leuchtdioden

Das Funktionsprinzip einer organischen Leuchtdiode basiert auf dem Konzept der *Elektrolumineszenz*, bei der ein Halbleiter durch Anlegen einer elektrischen Spannung zur Emission von Strahlung angeregt wird. Dazu muss die organische Halbleiterschicht zwischen zwei Elektroden gebracht werden. Die einfachsten OLEDs bestehen aus einer einzigen organischen Funktionsschicht, während spezialisierte Bauteile (beispielsweise weiße Leuchtdioden für Beleuchtungszwecke) mehrere Funktionsschichten enthalten können.

Das generelle Funktionsprinzip der Bauteile lässt sich in fünf Schritte unterteilen, die im Folgenden beschrieben werden sollen: Dies sind die Ladungsträgerinjektion, der Ladungsträgertransport, die Bildung eines angeregten Zustandes, dessen Diffusion und schließlich der strahlende Zerfall unter Emission von Licht. Diese Prozesse sind in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

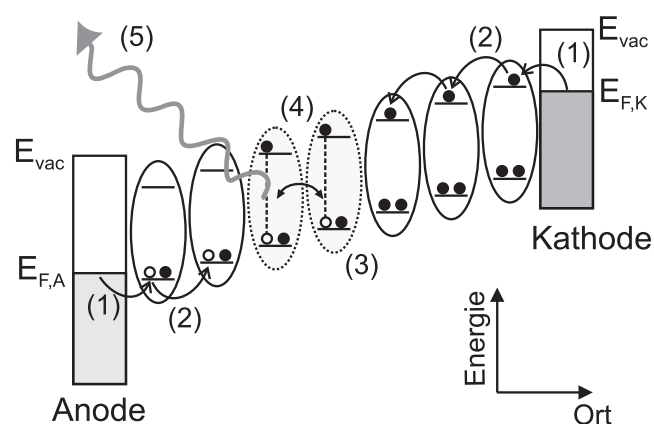


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Prozesse in einer organischen Leuchtdiode: (1) Ladungsträgerinjektion, (2) Ladungsträgertransport, (3) Bildung eines angeregten Zustandes (Exziton), (4) Diffusion des Exzitons und (5) strahlender Zerfall desselben unter Aussendung von Licht. Die Ellipsen repräsentieren einzelne Moleküle mit ihren HOMO- und LUMO-Lagen, die ungefüllten Kreise stellen Löcher, die gefüllten Kreise Elektronen dar.

3.2.1 Ladungsträgerinjektion

Um Ladungsträger effizient in eine organische Funktionsschicht injizieren zu können, müssen die Injektionsbarrieren für Elektronen bzw. Löcher möglichst gering sein. Zu diesem Zweck werden die Elektrodenmaterialien derart ausgewählt, dass die Fermienergie der Anode gut an das HOMO und die Fermienergie der Kathode gut an das LUMO des organischen Halbleiters angepasst sind. Elektronen können damit leicht in das LUMO und Löcher gut in das HOMO des Halbleiters injiziert werden. Dementsprechend sollten Anodenmaterialien eine hohe und Kathodenmaterialien eine niedrige Austrittsarbeit besitzen. Um das emittierte Licht gleichzeitig aus der OLED auskoppeln zu können, muss

³ Lösemittel sind orthogonal, wenn sie sich nicht miteinander vermischen. Für die Herstellung einer polymeren Leuchtdiode bedeutet dies, dass die zweite Schicht die zuerst aufgebraute nicht anlösen darf.

mindestens eine der beiden Elektroden transparent sein. Dies ist in der Regel die Anode, welche meistens aus dem transparenten und leitfähigen Indium-Zinn-Oxid (ITO) besteht, das auf einen Glasträger aufgebracht wird. Die meisten OLEDs strahlen das Licht also durch das Substrat ab. Es gibt allerdings auch Beispiele, bei denen sowohl Anode als auch Kathode transparent sind [12, 13], so dass eine Lichtauskopplung in beide Richtungen möglich wird. Als Kathodenmaterialien werden häufig Alkali- oder Erdalkalimetalle verwendet, die aber aufgrund ihrer Reaktivität mit Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit eine hermetische Verkapselung der fertigen Bauteile erfordern und deshalb zunehmend durch deutlich inerte Systeme wie Ag, LiF / Al oder andere Kombinationen aus Alkalihalogeniden mit Aluminium oder Silber ersetzt werden. Eine detailliertere Übersicht über alternative Kathodensysteme wird in der Einleitung von Teil III gegeben. Nachfolgend sollen die physikalischen Beschreibungen der ohmschen Ladungsträgerinjektion und der Injektion über eine Injektionsbarriere vorgestellt werden:

- **Ohmsche Injektion:** Bei ohmschen Metall-Halbleiter-Kontakten ist die Injektionsbarriere so gering, dass bereits ohne eine angelegte elektrische Spannung Ladungsträger bei Raumtemperatur thermisch in den Halbleiter injiziert werden können und in der Nähe der injizierenden Elektrode ein Ladungsträgerreservoir bilden (*Anhäufungskontakt*). Dieser Sachverhalt ist ein Diffusionsprozess und in Abbildung 3 a anhand einer Diode mit asymmetrischen Kontakten dargestellt. Bedingt durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Kontakte baut sich in der Diode ein internes elektrisches Feld \vec{F}_{in} auf, welches ein Driften der Ladungsträger aus den Reservoirs verhindert. Erst beim Anlegen einer ausreichend hohen elektrischen Spannung in Durchlassrichtung dreht sich die Richtung des resultierenden elektrischen Feldes \vec{F} um, wodurch die injizierten Elektronen und Löcher, wie in Abbildung 3 b dargestellt, aufeinander zu driften können.

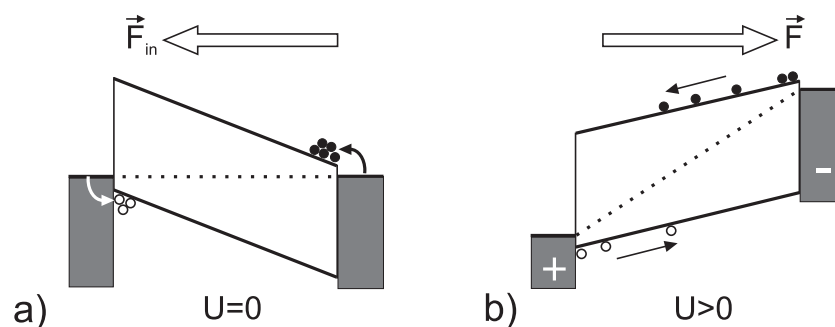


Abbildung 3.: Ohmsche Injektion aus einem Metall in einen Halbleiter. Gezeigt ist das Banddiagramm einer Diode mit asymmetrischen Kontakten; die ungefüllten Kreise stellen Löcher, die gefüllten Kreise Elektronen dar. In a) gilt $U=0$ und die Elektroden und der Halbleiter sind im thermodynamischen Gleichgewicht. Aufgrund der niedrigen Injektionsbarrieren werden Ladungsträger thermisch injiziert und bilden in der Nähe beider Elektroden Ladungsträgerreservoirs im Halbleiter. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Bandverbiegung im Bereich der Ladungsträgerreservoirs verzichtet. b) illustriert das Banddiagramm bei einer angelegten Spannung in Durchlassrichtung ($U>0$). Die Ladungsträger aus den Reservoirs können im resultierenden elektrischen Feld driften.

Eine vollständige physikalische Beschreibung der ohmschen Injektion erfordert die Berücksichtigung des gesamten Diodensystems einschließlich der Kontakte. In der AG von Seggern konnte

ein selbstkonsistentes Drift-Diffusions-Modell entwickelt werden, das allein die Kenntnis der Injektionsbarrieren an den Kontakten erfordert, um die Injektion zu modellieren [14]. Eine wichtige Voraussetzung der Beschreibung ist, dass in den Halbleiter injizierte Ladungsträger in den Elektroden fehlen. Aus den verwendeten Randbedingungen zur Lösung der Differentialgleichungen für das elektrische Feld, den Strom und Ladungsträgerdichte resultiert die in Gleichung 1 angegebene effektive Barrierenhöhe Δ_{eff}^{\pm} :

$$\Delta_{eff}^{\pm} = \Delta^{\pm} \mp \epsilon e l_{TF}^{\pm} F(\pm L/2) \quad (1)$$

Der Index \pm bezieht sich auf den jeweils injizierenden bzw. ejizierenden Kontakt. Δ entspricht der Barrierenhöhe, welche sich jeweils aus dem chemischen Potential des Kontaktes und dem LUMO des organischen Halbleiters ergibt. ϵ ist die dielektrische Konstante des Halbleiters, e die Elementarladung, l_{TF}^{\pm} die Thomas-Fermi-Länge des Metalls ($l_{TF}^{\pm} \simeq 1\text{\AA}$) und $F(\pm L/2)$ das elektrische Feld an beiden Kontakten. Gemäß Gleichung 1 ist die Barrierenhöhe am Kontakt damit nicht mehr konstant, sondern ändert sich mit dem dortigen elektrischen Feld. An der injizierenden Elektrode wird die Barriere erniedrigt, während sie am ejizierenden Kontakt erhöht wird.

Metall-Halbleiter-Kontakte können auch nicht ohmsch sein. Dann bildet der Kontakt kein Ladungsträgerreservoir aus und die Ladungsträger müssen eine energetische Barriere ϕ_B (auch Schottky-Barriere genannt) überwinden, bevor sie in den Halbleiter injiziert werden können. Hier können drei Szenarien unterschieden werden, die in Abbildung 4 gezeigt sind. Dabei handelt es sich um die thermionische Injektion, die Feldemission und eine Kombination aus beiden, die thermionische Feldemission.

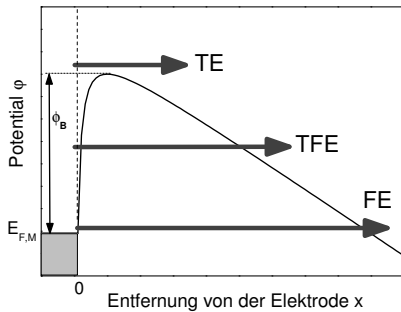


Abbildung 4: Injektionsprozesse aus einem Metall in einen Halbleiter bei Anwesenheit einer Injektionsbarriere ϕ_B . Gezeigt sind die thermionische Emission (TE), die thermionische Feldemission (TFE) und die Feldemission (FE). Die Pfeile deuten den energetischen Zustand an, von dem Elektronen injiziert werden.

- **Thermionische Emission (TE):** Die nötige Energie zur Überwindung der Barriere wird im Modell der thermionischen Emission thermisch zur Verfügung gestellt. Es wird davon ausgegangen, dass die Höhe der Injektionsbarriere sehr viel größer als die thermische Energie ist, also $\phi_B \gg k_B T$. Der Injektionsstrom im Rahmen dieses Modells wird durch Gleichung 2 angegeben, wobei auch eine externe, angelegte Spannung U berücksichtigt wurde. Für diesen Fall weist das Potential eine dreieckige Form auf (vgl. Abbildung 5 b).

$$j_{TE} \propto T^2 \exp\left(-\frac{\phi_B}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{eU}{k_B T} - 1\right) \quad (2)$$

Das Modell der thermionischen Emission beschreibt ursprünglich die Emission von Elektronen aus einem Metall ins Vakuum (Richardson und Dushman) und ist im Laufe der Zeit für die Ladungsträgerinjektion von Metallen in anorganische Halbleiter (Bethe, Crowell und Sze) weiterentwickelt worden. Hier kann für beide Materialien von parabolischen Bändern ausgegangen

werden. Diese Annahme ist für organische Halbleiter nur bei hochkristallinen Systemen gültig, wobei selbst in diesen Fällen die Breite der energetischen Bänder verglichen mit Werten von anorganischen Halbleitern (2-8 eV [15]) sehr gering ist (ca. 100 meV [10]). Des weiteren wurde das Modell auch aufgrund der lokalisierten Natur der elektronischen Zustände und deren Verteilung verändert, was insbesondere für organische Halbleiter relevant ist⁴.

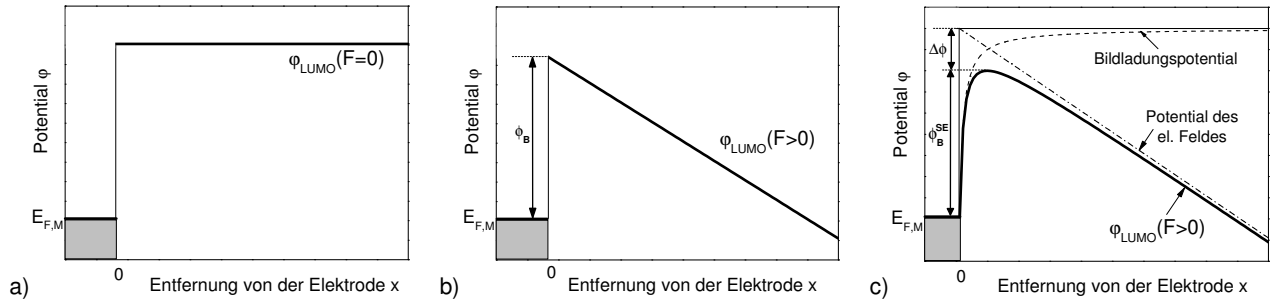


Abbildung 5.: Injektion aus einem Metall in einen Halbleiter. In a) und b) sind die Potentiale bei $F=0$ und $F>0$ ohne Berücksichtigung einer Barrierenerniedrigung durch den Schottky-Effekt dargestellt, während c) diesen miteinbezieht.

Eine generelle Erweiterung dieses Modells bezieht noch die Erniedrigung der Barrierenhöhe durch das Bildladungspotential mit ein. Da elektrische Feldlinien auf metallischen Oberflächen senkrecht münden, krümmen sich die von einem in den Halbleiter injizierten Elektron ausgehenden Feldlinien. Das elektrische Feld einer Punktladung vor einer metallischen Platte wird derart verzerrt, als sitze im Spiegelpunkt hinter der Metalloberfläche eine entgegengesetzte Ladung (Bildladung). Bedingt durch die elektrische Feldverteilung in der Umgebung des injizierten Elektrons wirkt eine Kraft auf das Elektron, wie sie eine Spiegelladung ausüben würde. Das resultierende Bildladungspotential ist proportional zum inversen Abstand des Ladungsträgers von der Elektrode. Durch Überlagerung des Bildladungspotentials mit dem Potential des elektrischen Feldes erniedrigt sich die ursprüngliche Barrierenhöhe um einen Betrag $\Delta\phi$, so dass $\phi_B^{SE} = \phi_B - \Delta\phi$ gilt (siehe Abbildung 5 c). Dieser Effekt wird nach seinem Entdecker *Schottky-Erniedrigung* (SE) genannt.

- **Tunnelinjektion oder Feldemission (FE):** Wird das elektrische Feld ausreichend hoch, dann wird die zu überwindende dreiecksförmige Energiebarriere „dünner“. Der räumliche Abstand zwischen dem Fermi-niveau des Metalls $E_{F,M}$ und dem isoenergetischen LUMO-Zustand φ_{LUMO} bei $E=E_{F,M}$ wird kleiner. Für diesen Fall muss das zu injizierende Elektron nicht thermisch über die Energiebarriere angeregt werden, sondern kann diese von einem energetischen Zustand in der Nähe des Fermi-niveaus aus durchtunneln. Der Injektionsstrom wird dann mithilfe von Gleichung 3, der Fowler-Nordheim-Gleichung, beschrieben.

$$j_{FE} \propto F^2 \exp\left(-\frac{b\phi^{3/2}}{F}\right) \quad \text{mit} \quad b = \frac{4\sqrt{2m_0}}{3\hbar e} \quad (3)$$

⁴ Eine detailliertere Besprechung der Ladungsträgerinjektion über Metall-Organik-Grenzflächen findet sich in Campbell Scott, J. J. Vac. Sci. Technol. A 21(3), 521-531, 2003.

F ist das elektrische Feld, ϕ die Barrierenhöhe (ohne den Schottky-Effekt gilt $\phi = \phi_B$, mit dessen Berücksichtigung ist $\phi = \phi_B^{SE}$) und b eine Konstante, welche sich aus der Ruhemasse eines Elektrons m_0 , dessen Ladung e und dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum \hbar zusammensetzt. Durchtunnelbare Barrieren sind etwa 0-5 nm dick [16–20].

- **Thermionische Feldemission (TFE):** Sowohl die oben beschriebene thermionische Injektion als auch die Tunnelinjektion sind Grenzfälle, die in der Realität nicht getrennt voneinander auftreten. Im Allgemeinen liegt eine Kombination der beiden Injektionsprozesse vor, d.h. ein thermisch aktiviertes Tunneln oder eine so genannte thermionische Feldemission. Hier wird das Elektron im Metall zunächst auf einen energetisch höher liegenden Zustand thermisch aktiviert, bevor es die Barriere auf diesem Energieniveau durchtunnelt. Die Tunnelstrecke für TFE ist demnach kleiner als für reine Feldemission.

3.2.2 Ladungsträgertransport

In organischen Halbleitern sind injizierte Ladungsträger sehr stark auf einzelnen Molekülen lokalisiert. Da die vorliegenden Polarisierungseffekte einer statistischen Fluktuation unterliegen, werden die HOMO- und LUMO-Zustände als gaußverteilt betrachtet. Der Transport der Löcher und Elektronen kann in organischen Festkörpern durch einen Hüpffprozess beschrieben werden, aufgrund dessen der entsprechende Leitungsmechanismus auch *Hoppingtransport* (engl. to hop = springen) genannt wird. Abbildung 6 stellt diese Art der Ladungsträgerleitung beispielhaft für Elektronen in gaußverteilten LUMO-Zuständen vor. Miller und Abrahams formulierten ein Modell der Hoppingleitung in ungeordneten Festkörpern mithilfe von Tunnelprozessen zwischen einem Anfangszustand i und einem Endzustand j (*Miller-Abrahams-Modell*). Da Tunneln nur zwischen isoenergetischen Zuständen möglich ist (Prozesse 1b und 2a), erfordert der Hoppingtransport eine Phononenaufnahme (Prozess 1a) oder -abgabe (Prozess 2b), je nachdem, ob der Sprung auf einen energetisch höher liegenden oder tiefer liegenden Zustand erfolgt.

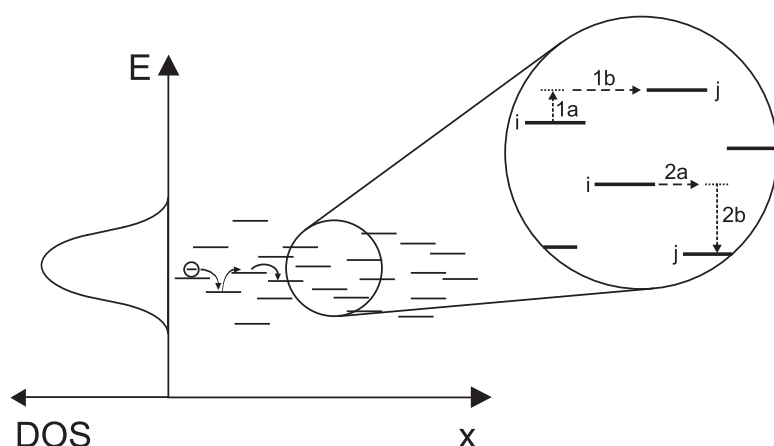


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Hoppingleitung in organischen Halbleitern gemäß Miller und Abrahams [21]. Gezeigt sind die verschiedenen LUMO-Zustände in einem molekularen organischen Halbleiterfestkörper über dem Ort x und die Zustandsdichteverteilung DOS. Der Einsatz illustriert innewohnende Prozesse des Modells; weitere Details finden sich im Text.

Im Rahmen des Miller-Abrahams-Modells lässt sich die Hüpffrequenz der transportierten Ladungsträger ν , wie in Gleichung 4 dargestellt, als Produkt aus der „attempt-to-escape Frequenz“ ν_0 , der Tunnelwahrscheinlichkeit (zweiter Term) und der Wahrscheinlichkeit der Phononenabsorption oder -emission (dritter Term) schreiben.

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp(-2\alpha R_{ij}) \cdot \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) & \text{für Aufwärtssprünge} \\ 1 & \text{für Abwärtssprünge} \end{cases} \quad (4)$$

ν_0 gibt die Anzahl der Sprungversuche eines Ladungsträgers an und kann mit der Phononenfrequenz des Festkörpers genähert werden (10^{13} - 10^{14} Hz). α beschreibt den räumlichen Abfall der Wellenfunktion und R_{ij} ist der räumliche Abstand der beiden Zustände i und j . Die Wahrscheinlichkeit der Phononenaufnahme bei Aufwärtssprüngen ($\Delta E > 0$) folgt einem Arrheniusverhalten. Die Phononenemission während Abwärtssprüngen ($\Delta E < 0$) ist näherungsweise temperaturunabhängig und findet immer statt, sie ist also 1.

3.2.3 Bildung eines angeregten Zustandes und dessen Diffusion

Da sich Elektronen entgegen dem elektrischen Feld und Löcher in Richtung des Feldes bewegen, werden entgegengesetzt geladene Teilchen aufeinander zu transportiert. Wenn sich ein Elektron und ein Loch auf einem Molekül treffen, bilden sie ein Quasiteilchen, das so genannte *Exziton*. Die elektronischen Zustände dieses Quasiteilchens liegen energetisch höher bzw. tiefer als die jeweils zugehörigen Zustände des ungeladenen Moleküls, wobei die energetische Differenz der Exzitonenbindungsenergie entspricht, die bis zu 1 eV betragen kann [22]. Ein exzitonic gebundenes Elektron-Loch-Paar ist demnach stark gebunden. Da der Zustand insgesamt ungeladen ist, wirkt auf ein Exziton kein äußeres elektrisches Feld⁵, aufgrund dessen es sich nur durch Diffusion bewegen kann. Typische Exzitondiffusionslängen in organischen Halbleitern betragen zwischen 3 nm und 90 nm [23].

Da Elektronen einen Eigendrehimpuls (Spin) besitzen, gibt es mehrere Möglichkeiten der Spinanordnung bei der Bildung eines Elektron-Loch-Paares: Sind die Spins des injizierten Elektrons im LUMO und des verbleibenden Elektrons im HOMO⁶ entgegengesetzt ausgerichtet, spricht man von einem *Singulett-Exziton*. Bei paralleler Anordnung der Spins bildet sich ein *Triplet-Exziton*. Das Verhältnis von Singulett- zu Triplet-Exzitonen beträgt 1:3.

3.2.4 Strahlender Zerfall des angeregten Zustandes

Aufgrund von quantenmechanischen Auswahlregeln können nicht alle gebildeten Exzitonen strahlend in ihren Grundzustand zerfallen. Sind die Spins der beteiligten Elektronen parallel ausgerichtet, ist der Übergang in den Grundzustand verboten, es sei denn die Auswahlregeln werden durch im organischen Molekül enthaltene schwere Elemente aufgeweicht. Im Allgemeinen können also nur Singulett-Exzitonen, welche lediglich 25 % der Gesamtexzitonenanzahl ausmachen, unter Aussendung von Licht zerfallen. 75 % der gebildeten Elektronen-Loch-Paare relaxieren strahlungslos in den Grundzustand und sind für die Lichtausbeute verloren. Aus diesem Grund werden in vielen hocheffizienten OLEDs phosphoreszente metallorganische Emitter wie Iridium- oder Platinkomplexe eingesetzt, um

⁵ Wenn das elektrische Feld allerdings ausreichend hoch wird, kann die Exzitonenbindungsenergie auch überwunden und das Elektron-Loch-Paar getrennt werden.

⁶ Nach der Injektion eines Loches in das HOMO ist dieser Zustand nur noch halb besetzt.

auch die entstandenen Triplet-Zustände auszunutzen [9]. Man spricht dann von so genanntem „Triplet harvesting“ (*engl.* to harvest = ernten).

3.3 Analyse von Metall/ Halbleiter-Kontakten mithilfe der Impedanzmessung

Die Impedanzanalyse ist eine etablierte Methode, um in Halbleitern dielektrische Verlustmechanismen und Materialparameter wie die dielektrische Konstante frequenzabhängig zu untersuchen und auch Dotierkonzentrationen zu bestimmen. In diversen Veröffentlichungen der letzten Jahre konnte gezeigt werden, dass die von anorganischen Halbleitern bekannten Gesetze für Kapazitäten und Raumladungszonen auf organische Halbleitersysteme übertragen werden können [24–27].

Wird eine Probe mit einer komplexen Wechselspannung $\hat{U} = U_m e^{i(\omega t + \varphi_U)}$ beaufschlagt, resultiert ein komplexer Wechselstrom $\hat{I} = I_m e^{i(\omega t + \varphi_I)}$. Strom und Spannung sind um einen Phasenwinkel $\varphi = \varphi_U - \varphi_I$ verschoben. Hier sind U_m und I_m die Amplituden von Spannung und Strom und ω die Kreisfrequenz, welche über $\omega = 2\pi f$ mit der Frequenz f verknüpft ist. Der Quotient aus Wechselspannung und Wechselstrom ist der Wechselstromwiderstand \hat{Z} , auch Impedanz genannt, und hat die Einheit Ohm. Die Impedanz ist ebenfalls eine komplexe Größe und setzt sich aus einem Realteil Z' und einem Imaginärteil Z'' zusammen (vgl. Gleichung 5a links). Eine analoge Darstellung in Polarkoordinaten ist in Gleichung 5a rechts ausgedrückt.

$$\hat{Z} = \frac{d\hat{U}}{d\hat{I}} = Z' + iZ'' \quad \text{oder} \quad \hat{Z} = |\hat{Z}| \cdot e^{i\varphi} \quad (5a)$$

Im Zeigerdiagramm entspricht der Betrag $|\hat{Z}|$ der Impedanz der Länge des Zeigers und der Phasenwinkel φ beschreibt die Lage des Zeigers in der Zahlenebene. Beide Größen können gemäß den Gleichungen 5b beschrieben werden.

$$|\hat{Z}| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad \text{und} \quad \varphi = \tan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (5b)$$

Analog zu der Modellierung von Kontakten zwischen Metallen und anorganischen Halbleitern (einseitig, abrupter Kontakt [16]), lässt sich die Breite der Verarmungszone w_D bei einem Kontakt zwischen einem Metall und einem organischen Halbleiter ausdrücken als

$$w_D = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{qN_D} \cdot \left(U_{bi} - U - \frac{k_B T}{q} \right)} \quad \text{mit} \quad \epsilon_s = \epsilon_0 \epsilon_r \quad (6)$$

Hier ist q die Elementarladung, ϵ_0 und ϵ_r sind die Dielektrizitätskonstanten des Vakuums bzw. der Organik, T die Temperatur, k_B die Boltzmannkonstante, U_{bi} die Kontaktspannung und U die angelegte Spannung. N_D ist die Dichte ionisierter Moleküle in der Verarmungszone. Bei einer dotierten Probe entspräche sie der Dotierkonzentration. Der Term $k_B T/q$ kommt hinzu, wenn nicht von der „depletion approximation“ ausgegangen (Ladungsdichte in der Raumladungszone wird als rechteckig angenommen), sondern die Verteilung der Ladungsträger am Rand der Verarmungszone miteinbezogen wird (Ausschmierung der Ladungsdichte um $k_B T/q$). Da der Term allerdings bei Raumtemperatur

sehr klein ist (25 mV), wird er in vielen Fällen vernachlässigt. Je nach Polarität der angelegten Spannung wird die Ausdehnung der Verarmungszone vergrößert oder verkleinert. Die mit diesem Effekt verbundene Flächenkapazität C_D ist definiert als differentielle Änderung der gespeicherten Ladung dQ_D bei einer differentiellen Änderung der angelegten Spannung dU , wobei der Zusammenhang 7 gilt [16]:

$$C_D = \frac{dQ_D}{dU} = \frac{\epsilon_s}{w_D} \quad (7)$$

Wird in diese Gleichung der Ausdruck für w_D aus Gleichung 6 eingesetzt, kann die Kapazität C_D der Verarmungszone angegeben werden. Eine gängige Darstellung dieser Gesetzmäßigkeit ist die Auftragung des Quadrates der inversen Kapazität als Funktion der Spannung (vgl. Gleichung 8a).

$$\frac{1}{C_D^2} = \frac{2}{q\epsilon_s N_D} \left(U_{bi} - \frac{k_B T}{q} \right) - \frac{2}{q\epsilon_s N_D} \cdot U \quad (8a)$$

Ergibt die Auftragung von $\frac{1}{C_D^2}$ über der angelegten Spannung U eine Gerade, so ist deren Steigung über Gleichung 8b mit der Dotierkonzentration N_D verknüpft.

$$\frac{d(1/C_D^2)}{dU} = -\frac{2}{q\epsilon_s N_D} \quad (8b)$$

Im Allgemeinen ist die Kapazität eines Metall-Halbleiter-Übergangs oder einer Diode frequenzabhängig. Diese Abhängigkeit gilt für alle hier dargestellten Gleichungen, auch wenn sie aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht explizit hingeschrieben wurde. Dennoch sollte festgehalten werden, dass die Gültigkeit von Gleichung 8a auf kleine Frequenzen beschränkt ist [16].

Das Ersatzschaltbild einer Diode ist in Abbildung 7 skizziert. In dem Beispiel wird davon ausgegangen, dass einer der beiden Kontakte ohmsch ist und der zweite eine größere Injektionsbarriere aufweist. Der Metall-Halbleiter-Kontakt und das weitere Volumen des organischen Halbleiters werden jeweils als parallel geschaltete Kapazitäts-Widerstands-Elemente (C_D und R_D bzw. C_V und R_V) beschrieben, welche in Serie verschaltet sind. Der Kontaktwiderstand geht als zusätzliches seriell Element (R_K) ein.

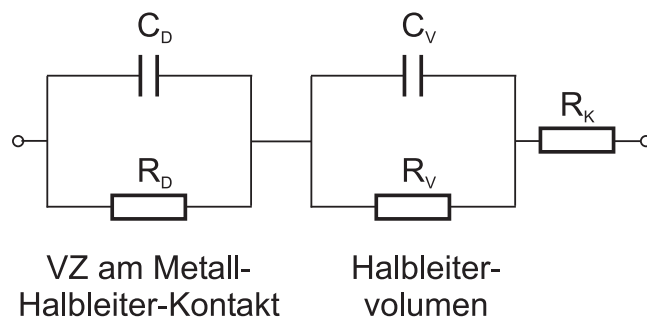


Abbildung 7: Ersatzschaltbild einer Diode. Die Verarmungszone (VZ) des Metall-Halbleiter-Kontaktes und das Halbleitervolumen werden durch je ein parallelgeschaltetes Kapazitäts-Widerstands-Element modelliert. R_K repräsentiert vorhandene Kontaktwiderstände.

Die Impedanz Z der Schaltung kann dann gemäß Gleichung 9 geschrieben werden.

$$Z(\omega) = R_K + \frac{1}{(1/R_D) + j\omega C_D} + \frac{1}{(1/R_V) + j\omega C_V} \quad (9)$$

Aus dieser Gleichung wird klar, dass der Grenzwert der Impedanz für $\omega \rightarrow 0$ der Summe aller Widerstände $R_K + R_D + R_V$ also dem Realteil Z' entspricht. Für steigende Frequenzen kommen kapazitive

Anteile hinzu und die Impedanz sinkt. Bei sehr hohen Frequenzen ($\omega \rightarrow \infty$) nähert sie sich dem Kontaktwiderstand R_K an. Würde dieser fehlen, ergäbe sich $Z(\omega \rightarrow \infty) = 0$. Wird Z'' gegen Z' aufgetragen (Nyquist-Diagramm) ergibt sich ein Halbkreis.

Um die Dichte ionisierter Moleküle in der Verarmungszone eines Metall-Halbleiter-Kontakts mithilfe von Gleichung 8b bestimmen zu können, muss die Kapazität bei einer konstanten, nicht allzu hohen Frequenz, als Funktion einer angelegten Gleichspannung gemessen werden. Die Polung dieser Spannung wird in Sperrrichtung gewählt⁷: Für diesen Fall existiert keine zusätzliche Diffusionskapazität, welche die Kapazität der Verarmungszone überlagert [16]. Da die Kapazität der Verarmungszone stark spannungsabhängig ist, wird die Breite der Zone durch das Anlegen einer Spannung in Sperrrichtung vergrößert, aufgrund dessen C_D ansteigt. Unter diesen Spannungsbedingungen ist der Widerstand der Raumladungszone R_D wesentlich größer als der Widerstand des Halbleitervolumens R_V . Die gemessene Kapazität entspricht dann näherungsweise der Kapazität der Verarmungszone [26, 28].

3.4 Grenzflächenanalyse mittels Photoelektronenspektroskopie

Mithilfe der Photoelektronenspektroskopie (PES) können Grenzflächen und Oberflächen im Bezug auf ihre elektronischen und chemischen Eigenschaften untersucht werden. Um Grenzflächen kontaminationsfrei herzustellen und in-situ vermessen zu können, ist es nötig, diese Untersuchungen im Ultrahochvakuum durchzuführen.

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem äußeren Photoeffekt. Dieser ist schematisch in Abbildung 8 dargestellt. Durch Bestrahlung der Probe mit hochenergetischer Röntgen- oder Ultraviolettstrahlung werden Elektronen aus dem Festkörper herausgeschlagen und nach ihrer kinetischen Energie E_{kin} detektiert.

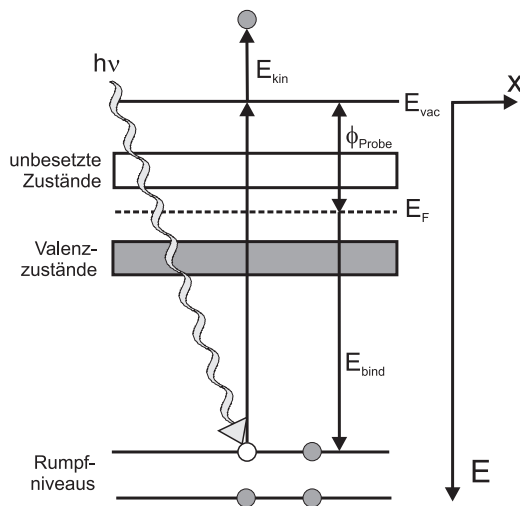


Abbildung 8: Schematische Darstellung des photoelektrischen Effekts. Bei der Photoelektronenspektroskopie ist die Fermienergie der Referenzpunkt der Bindungsenergieskala.

Das Herauslösen der Elektronen aus dem Festkörper erfordert, dass die Energie der Strahlung größer ist als die jeweilige Summe aus Bindungsenergie eines Orbitals E_{bind} und Austrittsarbeit ϕ_{probe} (siehe Gleichung 10). Bei der PES ist der Referenzpunkt der Bindungsenergieskala die Fermienergie E_F . Es gilt:

⁷ Die Spannung besitzt definitionsgemäß ein positives Vorzeichen, wenn sie in Durchlassrichtung angelegt wird und ein negatives für die Sperrrichtung [16].

$$E_{kin} = h \cdot \nu - E_{bind} - \phi_{probe} \quad (10)$$

Da während einer Messung Probe und Spektrometer leitend miteinander verbunden sind, gleichen sich deren Fermi-niveaus an und das emittierte Photoelektron muss die energetische Differenz ($\phi_{spec} - \phi_{probe}$) überwinden, um detektiert zu werden. In der Folge wird die gemessene kinetische Energie gemäß Gleichung 11 unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe. Das Spektrometer wird mithilfe ionenstrahlgeätzter Metallproben (Au, Ag, Cu) für jede Messreihe neu kalibriert.

$$E_{kin} = h \cdot \nu - E_{bind} - \phi_{spec} \quad (11)$$

Je nach Energie des eingestrahltten Lichtes wird zwischen Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) unterschieden: Rumpfelektronen befinden sich auf kernnahen Orbitalen, aufgrund dessen sie besonders stark an den Atomkern gebunden sind und ihre Bindungsenergien mehrere 100 eV bis keV betragen. Um diese Elektronen aus dem Atomverband lösen zu können, wird eine hochenergetische Anregungsenergie benötigt. Deshalb wird zur Untersuchung von Rumpfniveaus Röntgenstrahlung verwendet (XPS). Um Valenzelektronen zu emittieren, sind nur wenige eV Anregungsenergie nötig, sodass in diesem Fall ultraviolette Strahlung verwendet werden kann (UPS). Des weiteren werden Valenzelektronen mit UPS spektroskopiert, da die Anregungsquerschnitte für die Photoionisation von Valenzelektronen für UV-Strahlung wesentlich größer sind als für Röntgenstrahlung [29].

Die gemessenen Photoemissionsspektren sind mit einem Untergrund hinterlegt, der von inelastisch gestreuten Photoelektronen stammt, die auch Sekundärelektronen anregen. Mit geringerer kinetischer Energie nimmt der Anteil inelastisch gestreuter Elektronen und Sekundärelektronen zu. In UP-Spektren ist der Untergrund aus Sekundärelektronen besonders deutlich sichtbar: Mit abnehmender kinetischer Energie werden mehr und mehr Sekundärelektronen angeregt, bis das Spektrum an der Sekundärelektronenkante (SK) abrupt abbricht. Diese Elektronen haben gerade genug kinetische Energie, um das Vakuumniveau der Probe zu erreichen. An der Probenoberfläche können sie diese aber nicht verlassen, da die kinetische Energie jetzt Null ist ($E_{kin}=0$). Damit diese Elektronen ebenfalls detektiert werden können, werden sie durch Anlegen einer Extraktionsspannung (Biasspannung) in Richtung des Analysators beschleunigt. Die energetische Lage der Sekundärelektronenkante ($E_{B,SK}$) im UP-Spektrum wird dazu verwendet, um gemäß Gleichung 12 die Austrittsarbeit ϕ der Probe zu ermitteln.

$$\phi = h \cdot \nu - E_{B,SK} \quad (12)$$

Das Ionisationspotential I_p kann bestimmt werden, indem, wie in Gleichung 13 beschrieben, zur Austrittsarbeit der energetische Abstand zwischen dem HOMO und dem Fermi-niveau addiert wird. In der vorliegenden Arbeit wird die energetische Lage des HOMOs aus dem Einsatz („cutoff“) desselben ($E_{B,HOMO}^{cutoff}$) ermittelt [30] und nicht aus dessen Maximum.

$$I_p = E_{B,HOMO}^{cutoff} + \phi \quad (13)$$

Bevor Photoemissionslinien angepasst werden können, um z.B. die genaue energetische Lage oder integrale Intensität (Fläche) zu bestimmen, muss der Untergrund subtrahiert werden. Grundsätzlich stehen dazu zwei Möglichkeiten zur Verfügung, der Shirley- [31] bzw. der Tougaard-Untergrund [32]. Im ersten Fall ist der Untergrund proportional zum Integral unter der Emissionslinie. Diese Methode ist in der Praxis weitverbreitet und liefert auch gute Ergebnisse, obwohl die Linienintensität bei Anwendung der Shirley-Untergrundkorrektur in einigen Fällen unterschätzt werden kann [33]. Der Tougaard-Untergrund ist physikalisch genauer, da hier energieabhängige Elektronenverlustprozesse und Streuquerschnitte berücksichtigt werden. Dennoch wird diese Art der Korrektur in der Praxis häufig nicht genutzt, da der erfasste Datenbereich möglichst groß sein muss [33]. Um Informationen über chemische Verschiebungen aus XP-Detailspektren zu erhalten, reicht es nämlich aus, einen Bindungsenergiebereich von etwa 10 eV um die Emissionslinie zu messen.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Untergrund mit der Shirley-Methode abgezogen. Die Anpassung der Emissionslinien erfolgte mithilfe von Gauss-Lorentz-Kurven [34]. Um quantitative Aussagen über die Zusammensetzung einer Schicht treffen zu können, ist die Auswertung der integralen Linienintensitäten nötig. Für eine homogene Probe ist die Intensität einer Photoemissionslinie des Elements i proportional zum Anteil n der Atome des Elementes und dem atomaren Empfindlichkeitsfaktor S des betreffenden Orbitals. In S sind sowohl apparative (z.B. der Photonenfluss oder die Transmissionsfunktion des Analysators) als auch elementspezifische Parameter (z.B. Wirkungsquerschnitt der Photoionisation oder die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen) zusammengefasst. Obwohl Größen wie die mittlere freie Weglänge λ und der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation σ für verschiedene Materialien (1, 2) unterschiedlich sind, bleiben jedoch ihre Verhältnisse σ_1/σ_2 und λ_1/λ_2 nahezu konstant. Für ein Spektrometer ist es daher möglich, (empirisch) relative atomare Empfindlichkeitsfaktoren für jedes Element zu bestimmen. Die in dieser Arbeit verwendeten Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Element	Linie	S
C	1s	0,296
Li	1s	0,025
N	1s	0,477
O	1s	0,711
P	2p	0,486
Al	2p	0,234

Tabelle 1: Atomare Empfindlichkeitsfaktoren S einiger Elemente gemäß [35].

Zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung kann das Verhältnis der Anzahl zweier Elemente A und B aus den Quotienten der jeweiligen integralen Intensität der betreffenden Emissionslinien und den atomaren Empfindlichkeitsfaktoren der Orbitale angegeben werden (Gleichung 14). Die Genauigkeit dieser Methode liegt bei 85-90% [35].

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A \cdot S_B}{I_B \cdot S_A} \quad (14)$$

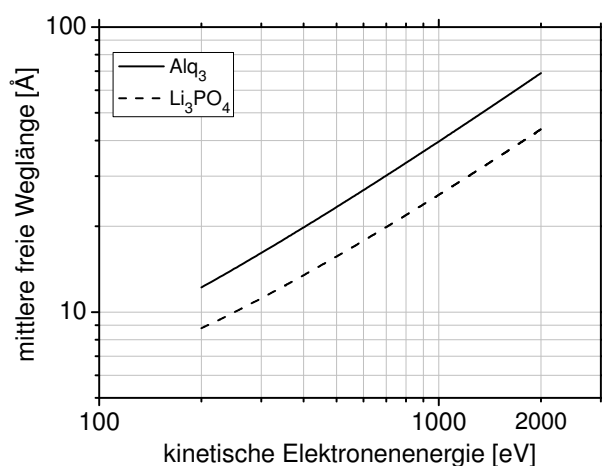
Wird ein Substrat mit einem zweiten Material (Adsorbat) bedeckt und dieses wächst schichtförmig auf, so wird die Intensität der unbedampften Substratlinie $I_{Sub}(0)$ exponentiell mit der Bedeckung gedämpft (siehe Gleichung 15a).

$$I_{Sub}(d) = I_{Sub}(0) \cdot \exp \left[-\frac{d}{\lambda(E) \sin \beta} \right] \quad (15a)$$

λ ist die mittlere freie Weglänge und β der Winkel zwischen dem gebeugten Röntgenstrahl und der Probenoberfläche. Ein Auflösen der Gleichung nach der Schichtdicke d der aufgedampften Schicht ergibt Gleichung 15b.

$$d = \lambda(E) \cdot \sin \beta \cdot \ln \left(\frac{I_{Sub}(0)}{I_{Sub}(d)} \right) \quad (15b)$$

Die mittlere freie Weglänge ist sowohl ein materialspezifischer Parameter als auch von der kinetischen Energie des Photoelektrons abhängig. Gemäß der Griesschen Gleichung kann mithilfe der Dichte und Stöchiometrie eines Adsorbats die mittlere freie Weglänge für eine Substanz als Funktion der kinetischen Energie des Photoelektrons berechnet werden [36]. Abbildung 9 illustriert die berechneten mittleren freien Weglängen λ für Photoelektronen in Alq_3 und Li_3PO_4 . Um die Schichtdicke einer Adsorbatschicht berechnen zu können, muss die kinetische Energie der Photoelektronen aus der jeweiligen Substratschicht abgeschätzt werden, bevor mit diesem Wert die mittlere freie Weglänge aus dem Diagramm abgelesen werden kann. Für die Abschätzung der Li_3PO_4 -Schichtdicke des Grenzflächenexperimentes „ Li_3PO_4 auf Alq_3 “ gilt beispielsweise: Die Dämpfung des Substrats wird anhand der C 1s-Linie beobachtet, die bei einer Bindungsenergie von 284,6 eV liegt. Da die Photoemission mit monochromatischer Al K α -Strahlung angeregt wurde, beträgt die kinetische Energie der C 1s-Photoelektronen 1202 eV. Diese müssen auf ihrem Weg zum Analysator die Li_3PO_4 -Schicht durchqueren und werden hier gedämpft. Die mittlere freie Weglänge der C 1s-Photoelektronen in Li_3PO_4 kann also bei einer kinetischen Energie von 1202 eV auf der Li_3PO_4 -Kurve in Abbildung 9 abgelesen werden und beträgt rund 3 nm. Die entsprechenden Werte für andere PES-Experimente sind in der im rechten Teil von Abbildung 9 gezeigten Tabelle aufgeführt.



Exp.	Sub.- linie	E_{bind} [eV]	E_{kin} [eV]	λ [Å]
	In 3d _{5/2}	444,8	1041,8	41,0
	C 1s	284,6	1202	29,7
	Al 2p	72,7	1414	33,4

Abbildung 9.: Gemäß Gries [36] berechnete mittlere freie Weglängen für Photoelektronen in Alq_3 und Li_3PO_4 . Die Tabelle listet die jeweils für jedes Experiment relevante kinetische Energie der Photoelektronen nach einer Anregung mit monochromatischer Al K α -Strahlung ($h\nu = 1486,6$ eV) und die damit aus dem Diagramm links abgelesenen mittleren freien Weglängen auf. Die gelisteten Bindungsenergien stammen aus den eigenen experimentellen Daten.

3.5 Austrittsarbeitsmessung mit der Kelvinsonde

Die Kelvinsondenmethode erlaubt eine relative Messung der Austrittsarbeit einer Probe gegenüber jener einer Referenzelektrode (Sonde). Erst wenn die Austrittsarbeit der Sonde z.B. durch Messung derselben mit einer anderen Methode bekannt ist, können Absolutwerte für die Austrittsarbeit der Probe angegeben werden.

Das Messprinzip beruht darauf, dass Probe und Sonde einen Kondensator bilden, indem beide parallel zueinander in kurzem Abstand (ca. 1 mm) angeordnet werden. Werden Sonde und Probe leitend miteinander verbunden, so gleichen sich ihre Fermi-niveaus an. Da die beiden Austrittsarbeiten ϕ_{Probe} und ϕ_{Sonde} im Allgemeinen nicht gleich sind, werden sich auf den Kondensatorplatten, also der Sonde und der Probe, positive bzw. negative Ladungen anhäufen und der Kondensator lädt sich auf. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 10 a dargestellt. Die aufgebaute Spannung ist die Kontaktpotentialdifferenz ΔV und resultiert aus der Differenz der Austrittsarbeiten. Es gilt Gleichung 16. Dabei ist e die Elementarladung.

$$\Delta V = \frac{\Delta\phi}{e} = \frac{\phi_{\text{Probe}} - \phi_{\text{Sonde}}}{e} \quad (16)$$

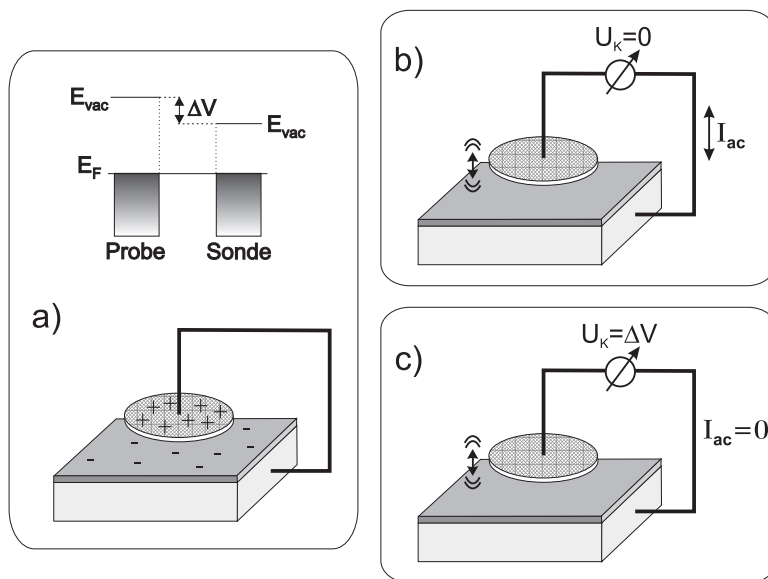


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Messprinzips der Kelvinsondenmethode: Die Probe und die Sonde bilden einen Kondensator. a) Einstellung des elektrischen Gleichgewichts, die Fermi-niveaus gleichen sich an und der Kondensator wird aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Sonde und Probe aufgeladen. b) Wird die Sonde über der Probe in Schwingung versetzt, ändert sich der Plattenabstand des Kondensators periodisch und es fließt ein Strom I_{ac} . c) Dieser Strom wird Null, wenn eine extern angelegte Spannung U_K die Kontaktpotentialdifferenz ΔV kompensiert.

Die Menge der angehäuften Ladung Q ist proportional zu der ausgebildeten Kontaktpotentialdifferenz ΔV und der Kapazität C des Plattenkondensators (Gleichung 17):

$$Q = C \cdot \Delta V \quad (17)$$

Durch Vibration der Sonde über der Probenoberfläche wird der Abstand zwischen Sonde und Probe zyklisch verändert, so dass aufgrund der Antiproportionalität der Kapazität zum Abstand der Kondensatorplatten ($C \propto \frac{1}{d}$) eine Variation der Kondensatorkapazität erzeugt wird. Gemäß Gleichung 17 resultiert damit auch eine zyklische Änderung der Ladungsmenge mit der Zeit t . Eine sich zeit-

lich ändernde Ladungsmenge ist gleichbedeutend mit einem Stromfluss I_{ac} in dem Stromkreis. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 10 b veranschaulicht. Für I_{ac} kann Gleichung 18 formuliert werden:

$$I_{ac} = \frac{dQ}{dt} = \frac{dC}{dt} \cdot (\Delta V - U_K) \quad (18)$$

Der Strom I_{ac} verschwindet, wenn an die Messanordnung eine externe Spannung U_K (Kelvinspannung) angelegt wird, die die Kontaktpotentialdifferenz kompensiert, d.h. $I_{ac}=0$ für $U_K=\Delta V$ (siehe Abbildung 10 c). Mithilfe von Gleichung 16 lässt sich dann die Austrittsarbeit der Probe ausdrücken als

$$\phi_{Probe} = eU_K + \phi_{Sonde}. \quad (19)$$

4 Experimentelles

4.1 Verwendete Materialien

Organische Halbleiter

Die Strukturformeln der als funktionale Halbleiterschichten verwendeten organischen Halbleiter sind in Abbildung 11 aufgezeigt. Im Wesentlichen wurden niedermolekulare Verbindungen (Kleine Moleküle) eingesetzt.

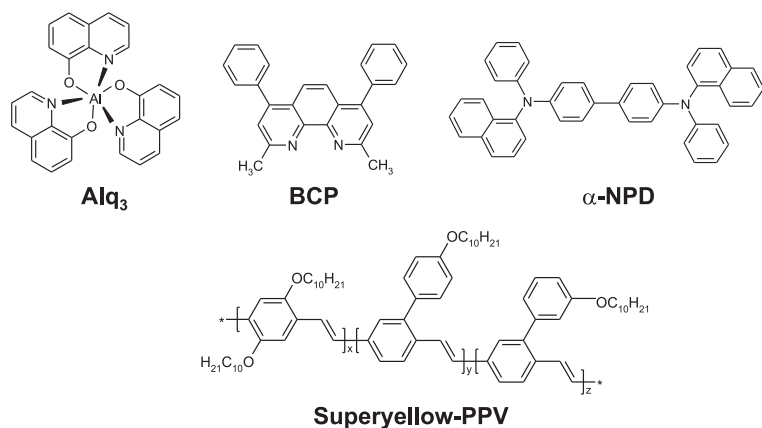


Abbildung 11: Chemische Strukturen der in dieser Arbeit verwendeten organischen Halbleiter. In der oberen Reihe sind kleine Moleküle dargestellt, die durch physikalische Gasphasenabscheidung aufgebracht wurden, während das Polymer SY-PPV auf das Substrat aus der Lösung aufgeschleudert wurde.

Aus der Gruppe der Triarylamine wurde N,N'-Di(naphth-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidin (α -NPD) als Lochleiter verwendet. Das Material bildet nach dem thermischen Aufdampfen amorphe Schichten, neigt aber langfristig betrachtet (einige Wochen) zur Kristallisation [37]. Mithilfe der Photoelektronenspektroskopie wurden für das Ionisationspotential von α -NPD, also das höchste besetzte Orbital, Werte zwischen 5,4-5,5 eV gemessen [38–41]. Das aus inverser Photoelektronenspektroskopie (IPES) bestimmte niedrigste unbesetzte Orbital liegt bei 1,52 eV [39], so dass die (HOMO-LUMO)-Bandlücke etwa 3,88-3,98 eV beträgt. Die optische Bandlücke beträgt nach [42] 3,12 eV. Aus dem in Abbildung 12 gezeigten Photolumineszenzspektrum lässt sich ein Emissionsmaximum von 440 nm ablesen. Diese blaue Emission führte in der Vergangenheit zu vereinzelt Versuchen, das Material als blauen Emittor zu nutzen [43] (CIE-Farbkoordinaten $x=0,152-0,181$, $y=0,150-0,166$), was sich aber nicht durchgesetzt hat. Im Allgemeinen wird α -NPD ausschließlich wegen seiner guten Lochtransporteigenschaften eingesetzt [37].

Die meisten Proben in dieser Arbeit besaßen eine Funktionsschicht aus Tris-(8-hydroxychinolinato)-aluminium (Alq_3), einem populären Emittormaterial und Elektronenleiter aus der Familie der Metallchelatekomplexe [37]. Das in Abbildung 12 gezeigte Photolumineszenzspektrum von Alq_3 weist ein Emissionsmaximum bei ca. 520 nm auf, die Leuchtfarbe ist also grün (CIE-Farbkoordinaten $x=0,24-0,34$, $y=0,515-0,58$). Die mit PES gemessene energetische Lage des Ionisationspotentials ist 5,8-5,9 eV [38, 41, 44, 45], während IPES eine Elektronenaffinität von 2 eV lieferte [46]. Die (HOMO-LUMO)-Bandlücke ergibt sich damit zu 3,8-3,9 eV, während die optische Bandlücke lediglich 2,75 eV beträgt [42]. Das Material bildet beim thermischen Aufdampfen ebenfalls amorphe Schichten.

Als zweite elektronenleitende Funktionsschicht wurde aus der Gruppe der Phenanthroline 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin oder Bathocuproin (BCP) verwendet. Aufgrund seines energetisch

tief liegenden HOMOs (6,4-6,5 eV [38, 41, 47]) wird dieses Material vielfach als Lochblocker eingesetzt, um einen Verlust von Löchern an der Kathode zu verhindern und die Rekombination der Exzitonen in der Emissionsschicht zu beschränken (Verhinderung von Emissionen aus Matrixmaterialien). Grundsätzlich dient der Einsatz von BCP dazu, die Ladungsträgerbalance in einem komplexen Bauteil zu verbessern [37]. In dieser Arbeit wird BCP allerdings aufgrund seiner guten Elektronentransportfähigkeit als Elektronenleiter und, wie z.T. in der Literatur beschrieben, als Matrixmaterial [44, 48] eingesetzt. Beim thermischen Aufdampfen bildet BCP zwar amorphe Schichten, neigt aber innerhalb kürzester Zeit zur vollständigen Kristallisation. Schon bei Raumtemperatur ist die molekulare Beweglichkeit so hoch [49], dass die Schicht innerhalb weniger Stunden polykristallin wird. Die Kristallite sind sogar so groß, dass sie mit bloßem Auge sichtbar sind (siehe Bilder in Kapitel 4.2.1). Die Amorphizität der Schicht lässt sich allerdings durch die Beimischung eines zweiten Materials stabilisieren [49, 50], was durch eigene Experimente bestätigt werden konnte. Mit der Xenonlampe eines Fluoreszenzspektrometers lässt sich eine Photolumineszenz in BCP nur schlecht anregen, aufgrund dessen das in dem Einsatz von Abbildung 12 gezeigte Spektrum trotz maximaler Empfindlichkeit des Photomultipliers und großer Schlitzweite des Monochromators ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweist. Dennoch ist das aus der Literatur bekannte, im blauen Wellenlängenbereich befindliche Emissionsmaximum bei 435 nm deutlich zu erkennen [37].

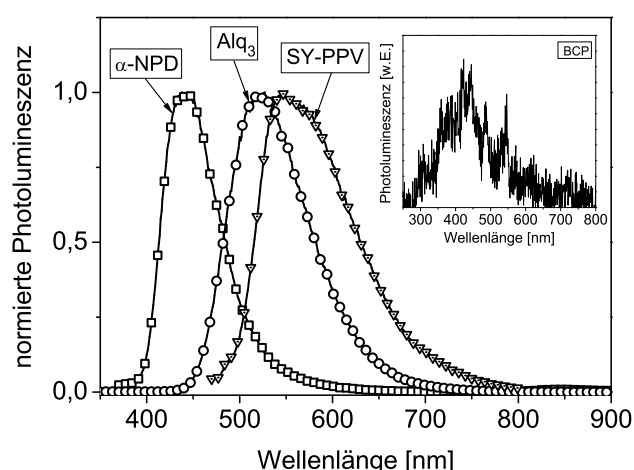


Abbildung 12: Photolumineszenzspektren von α -NPD-, Alq_3 - und SY-PPV-Schichten. Eine BCP-Schicht kann mit einer Xenonlampe nur unzureichend im sichtbaren Wellenlängenbereich angeregt werden, aufgrund dessen das gezeigte Spektrum sehr verrauscht ist.

Neben diesen Kleinen Molekülen wurde das in Abbildung 11 unten dargestellte Poly(*p*-phenylen vinylen) (PPV)-Derivat „Superyellow“ (SY) [51] verwendet. Gemäß Swenson et al. liegt das HOMO bei 4,8 eV und das LUMO bei 2,4 eV [52]. Die Quelle macht keinerlei Aussage über die diesen Daten zugrundeliegenden Messmethoden, es ist aber wahrscheinlich, dass zu dem HOMO die optische Bandlücke von 2,4 eV addiert wurde, um das LUMO zu errechnen. Wie schon der Name suggeriert, haben Schichten aus Superyellow-PPV eine gelbe Farbe. Die Leuchtfarbe ist ebenfalls intensiv gelb (CIE-Farbkoordinaten $x=0,462-0,500$, $y=0,508-0,595$), was durch das Photolumineszenzspektrum in Abbildung 12 mit einem Emissionsmaximum von 545 nm bestätigt wird.

Elektrodenmaterialien und -modifikationen

Um eine bessere Injektion von Löchern zu gewährleisten, wurde auf Indium-Zinn-Oxid (In_2O_3 : Sn mit 10 % Sn dotiert, ITO) das leitfähige Polymer Poly(3,4-ethyldioxythiophen) poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) als Lochinjektionsschicht aufgebracht. Dieses wird unter dem Namen CleviosTM P VP

- früher Baytron[®] P - von H. C. Starck vertrieben, wobei für OLEDs häufig die Formulierung AI4083 mit einem PEDOT-zu-PSS-Verhältnis von 1:6 (Gewichtsanteile) und einem spezifischen Widerstand von 500-5000 Ωcm verwendet wird [53]. Eine PEDOT:PSS-Schicht glättet das ITO und macht die hergestellten Bauteile weniger anfällig für Defekte und lokale Durchbrüche [54]. Die Strukturformel ist in Abbildung 13 dargestellt. In der Literatur wird eine Austrittsarbeit von 5,2-5,3 eV [53, 55] angegeben. Eigene Messungen an einer frisch hergestellten PEDOT:PSS-Schicht lieferten für Baytron[®] P AI4083 einen Wert von 5,6 eV.

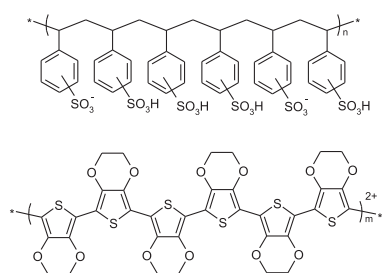


Abbildung 13: Chemische Struktur von PEDOT:PSS, das zur Verbesserung der Lochinjektion auf ITO aufgeschleudert wurde.

Um unipolare Bauteile herzustellen, wurde eine metallische Calciumelektrode verwendet. Die niedrige Austrittsarbeit des Calciums von 2,87 eV [56,57] verhindert die Injektion von Löchern, so dass rein elektronenleitende Proben vorliegen. Als Referenzkathode dieser Arbeit diente eine 100 nm dicke, reine Aluminiumschicht. Im Ultrahochvakuum frisch präparierte Al-Schichten haben eine Austrittsarbeit von 4,2-4,3 eV [56, 58]. Dem gegenüber weist Silber eine dem Aluminium ähnliche Austrittsarbeit von 4,4-4,5 eV [57–59] auf, ist allerdings wesentlich weniger reaktiv und damit ideal dazu geeignet, um bei mit dünnen Metallsalzsichten modifizierten Kathoden die Relevanz der Reaktivität der metallischen Deckschicht untersuchen zu können. Im Zuge dieser Experimente wurde auch Gold als Deckschicht verwendet, das verglichen mit den vorgenannten Metallen mit 5,1-5,2 eV [57, 60–62] die höchste Austrittsarbeit und niedrigste Reaktivität besitzt.

Alle bisher aus der Literatur zitierten Austrittsarbeiten wurden an im Ultrahochvakuum präparierten und damit verunreinigungsfreien Schichten gemessen. In dieser Arbeit wurden die Metalle allerdings in einer Verdampferanlage mit Hochvakuum (Basisdruck: 10^{-7} - 10^{-6} mbar) aufgedampft, aufgrund dessen noch geringe Mengen an gasförmigen Verunreinigungen wie Sauerstoff und/ oder Wasserdampf vorhanden sind. Diese Druckbedingungen sind die Ursache dafür, dass die tatsächlichen Austrittsarbeiten der aufgedampften Metalle erheblich von den Literaturwerten abweichen: Wie Abbildung 14 entnommen werden kann, sinken die gemessenen Austrittsarbeit im Allgemeinen erheblich. Für das reaktive Calcium gilt der entgegengesetzte Trend, hier steigt die Austrittsarbeit um 300 meV. Der Effekt einer verringerten Austrittsarbeit durch Oxidation der Oberfläche wurde beispielsweise in der Literatur für leicht oxidierte Aluminiumoberflächen beschrieben [58, 63, 64].

Für die Experimente mit der Aluminium-Magnesium-Legierung AlMg3 wurde Magnesium eingesetzt, das mit Aluminium koverdampft wurde. Die Austrittsarbeit von Magnesium beträgt 3,7 eV [57] und liegt somit zwischen den Austrittsarbeiten für Calcium und Aluminium. Die elektronischen Eigenschaften von AlMg3 sind nicht bekannt, da das Material in erster Linie als Konstruktionswerkstoff eingesetzt wird. Details zu anderen Eigenschaften der Legierung sind in Kapitel I aufgeführt.

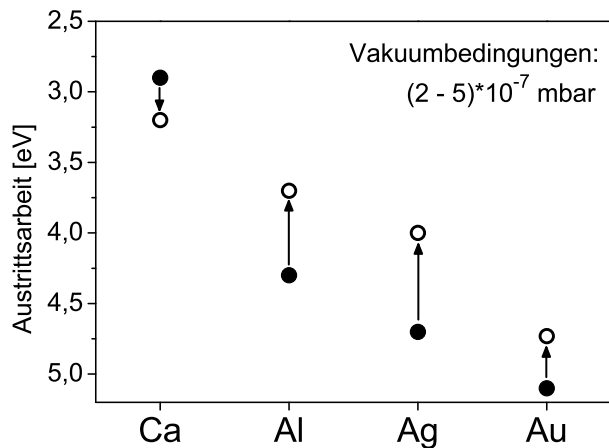


Abbildung 14: Mit einer Kelvinsonde in-situ gemessene Austrittsarbeiten frisch hergestellter metallischer Schichten (offene Symbole). Dabei wurde von einer Austrittsarbeit der Sonde von 4,6 eV [58, 65] ausgegangen. Die geschlossenen Symbole bezeichnen aus der Literatur bekannte Werte, die mit UPS an im Ultrahochvakuum hergestellten Schichten ermittelt wurden.

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit wurde mit durch sub-Nanometer dünne Metallsalzsichten modifizierten Aluminiumkathoden durchgeführt. Das zur Modifikation genutzte Material ist die lithiumhaltige Verbindung Lithiumphosphat Li_3PO_4 . Als Referenz diente das bekannte LiF / Al -System, dessen Austrittsarbeit bei Verwendung einer 1 nm dicken LiF -Schicht 2,89 eV [66] beträgt. Im Rahmen der Doktorarbeit wurde die Austrittsarbeit des analogen Li_3PO_4 (1 nm) / Al -Systems zu 3,41 eV gemessen, allerdings bei umgekehrter Depositionsreihenfolge, d.h. an dem Schichtsystem Li_3PO_4 auf Al . Aus diesem Grund soll diese Zahl hier lediglich als Anhaltspunkt dienen und nicht als Vergleichswert für die erwähnte, anhand einer Diodenstruktur ermittelte Austrittsarbeit der LiF / Al -Kathode. Letztere Materialkombination ist zur Zeit die am Weitesten verbreitete Kathode, um effiziente Elektroneninjektion in OLEDs zu gewährleisten.

4.2 Einige weiterführenden Bemerkungen zu BCP und Li_3PO_4

4.2.1 Die Morphologie von BCP-Schichten und deren Einfluss auf die Stromdichte-Spannungskennlinien BCP-basierter Dioden

Abbildung 15 zeigt zwei Aufnahmen von gedampften BCP-Schichten: In der optischen Mikroskopaufnahme sind mehrere Kristallite zu sehen, die sphärolitartig gewachsen sind (siehe Einsatz), bis sie schließlich an die Nachbarkristallite anstoßen. Das Bild wurde mit gekreuzten Polarisatoren aufgenommen, um die kristallinen Bereiche besser darstellen zu können. Die AFM-Aufnahme zeigt eine Vergrößerung des Bereichs um einen Kristallisationskeim und illustriert die Topographieunterschiede.

BCP wurde wie bereits beschrieben als Lochblocker und Matrixmaterial für Li_3PO_4 verwendet. Da BCP kein Emittermaterial ist, ist für die vorliegende Arbeit in erster Linie die Abhängigkeit der Stromdichte von der angelegten Spannung relevant. Um den Einfluss der Kristallisation auf diese Kennlinien einzuschätzen, sind in Abbildung 16 beispielhaft die Stromdichte-Spannungs-Charakteristika zweier Bauteile mit unterschiedlich dicken BCP-Schichten dargestellt, die einerseits unmittelbar nach der Herstellung und nach wenigen Tagen, also bei vollständig auskristallisierter BCP-Schicht, gemessen wurden. Links ist die Kennlinie einer Diode gezeigt, in der eine 20 nm dünne BCP-Schicht als Loch-

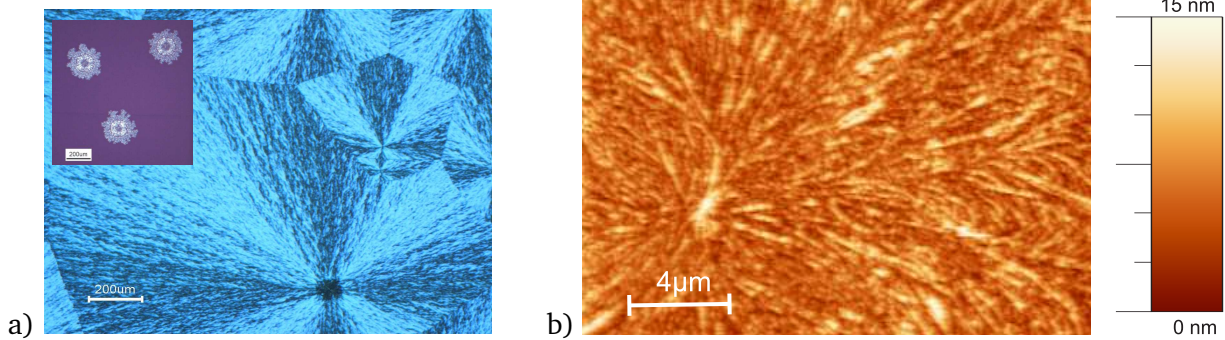


Abbildung 15.: Untersuchungen zur Morphologie von 60 nm dicken BCP-Schichten: a) Optische Mikroskopaufnahme bei gekreuzten Polarisatoren. Der Einsatz zeigt die Kristallite im Anfangsstadium des Wachstums. b) AFM-Bild eines Kristalliten.

blocker eingesetzt wurde. Bis zu einer Spannung von etwa 15 V sind die Kennlinien des frischen und kristallisierten Bauteils identisch. Für $U > 15$ V übersteigen die Stromdichten im kristallisierten Zustand die Stromdichte in der Ausgangskennlinie. Da alle Bauteile im Allgemeinen lediglich bis +20 V vermessen wurden, sind die Unterschiede zwischen den Kennlinien (bei 20 V ist es ein Faktor 2) im Rahmen der experimentellen Streuung und damit vernachlässigbar. Im rechten Bild von Abbildung 16 ist die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer reinen BCP-Diode mit einer Schichtdicke von 200 nm aufgetragen. Bei diesem Bauteil ergeben sich keinerlei Unterschiede in der Höhe der Stromdichte im amorphen und kristallisierten Zustand; die Kennlinien sind im gesamten Messbereich nahezu identisch.

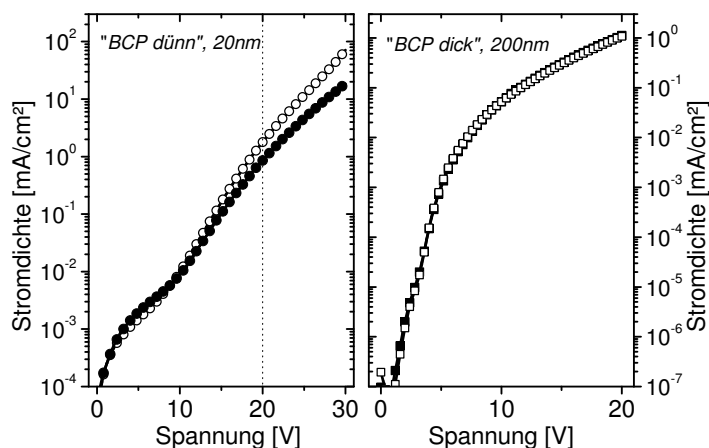


Abbildung 16: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien zweier Bauteile mit unterschiedlich dicken BCP-Schichten. „BCP dünn“ (links): Al/ BCP (20 nm)/ Alq₃ (180 nm)/ LiF/ Al; „BCP dick“ (rechts) PEDOT:PSS/ BCP (200 nm)/ LiF/ Al. Die Dicke der LiF-Schicht betrug jeweils 7 Å. Mit den ausgefüllten Symbolen sind die an frisch hergestellten Bauteilen gemessenen Kennlinien gekennzeichnet. Die offenen Symbole markieren jene Kennlinien, die an der jeweils gleichen Diode nach wenigen Tagen aufgenommen wurden, nachdem BCP vollständig kristallisiert war.

Es kann also gefolgert werden, dass sich die Kristallisationsneigung des Bathocuproins nur geringfügig auf die Höhe der Stromdichten auswirkt und damit auch Kennlinien von teilweise oder vollständig kristallisierten Proben aussagekräftig bleiben. Da die Anodenmaterialien in den beiden Beispielen unterschiedlich waren, soll abschließend noch betont werden, dass die Kristallisation des BCP unabhängig von dem darunterliegenden Material auf allen Substraten (Glas, ITO, PEDOT:PSS und Al) beobachtet wurde. Weiterhin erfolgt die Kristallisation des BCP sowohl in der Einzelschicht als auch in der Diodenstruktur (d.h. bei Begrenzung der organischen Schicht durch die obere Elektrode) in ähnlicher Weise.

4.2.2 Charakterisierung unterschiedlich hergestellter Li_3PO_4 -Schichten und von Li_3PO_4 -Pulvern: Einfluss des Materials des Verdampfungsschiffchens bzw. -tiegels

Im Laufe der Experimente fiel auf, dass sich inhärent weißes Li_3PO_4 -Pulver, welches aus einem Molybdänschiffchen verdampft wurde, gräulich verfärbte. Um der Ursache für diese Beobachtung auf den Grund zu gehen, wurden unverdampftes und mehrfach verdampftes Li_3PO_4 -Pulver mittels PES untersucht. Das gemörserte Restmaterial aus dem Verdampfungsschiffchen wurde hierzu verwendet. Abbildung 17 a zeigt einen Ausschnitt aus den gemessenen XP-Übersichtsspektren. In dem Spektrum des Li_3PO_4 -Pulvers, das aus einem Molybdänschiffchen verdampft worden ist, sind deutlich die Emissionslinien von Mo 3p und Mo 3d zu erkennen, während diese erwartungsgemäß beim unverdampften Pulver fehlen. Folglich hat während des Verdampfungsprozesses eine unerwünschte chemische Reaktion des Li_3PO_4 -Pulvers mit dem Verdampfungsschiffchen stattgefunden, wodurch Molybdänoxid gebildet wurde. Die Reaktion wurde durch die chemisch verschobenen Mo 3p- und Mo 3d-Emissionslinien dokumentiert.

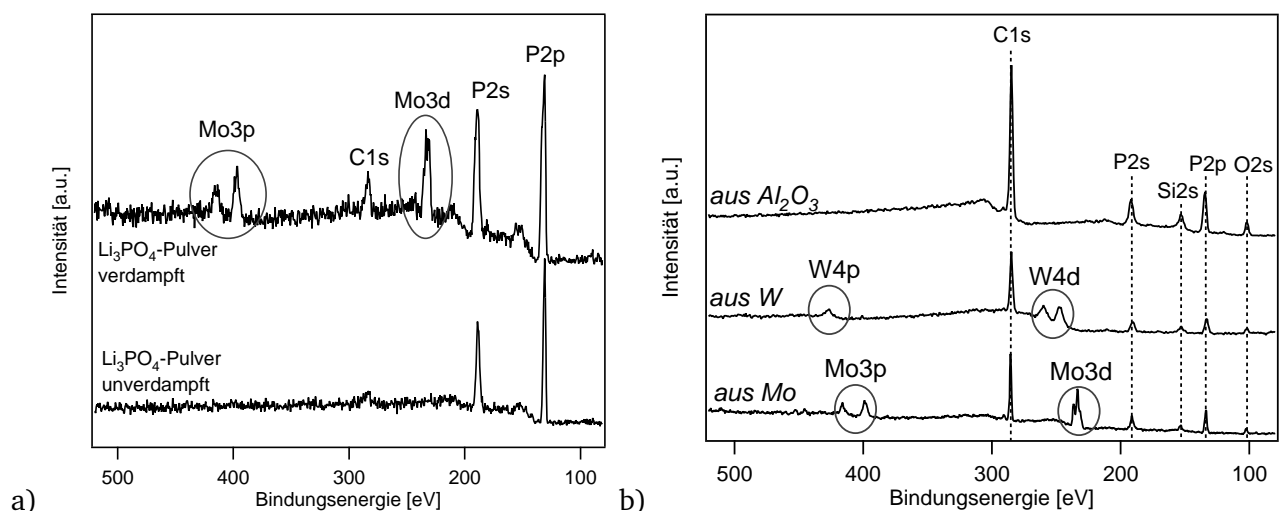


Abbildung 17.: Ausschnitte aus den gemessenen XP-Übersichtsspektren von unverdampftem und mehrfach verdampftem Li_3PO_4 -Pulver (a) und von Li_3PO_4 -Schichten, welche aus unterschiedlichen Tiegeln verdampft wurden (b).

Um zu prüfen, ob sich Molybdänoxid auch in der aufgedampften Schicht nachweisen lässt, wurde eine thermisch aufgedampfte Li_3PO_4 -Schicht gemessen. Wie in Abbildung 17 b im untersten Spektrum gezeigt, finden sich von Molybdän stammende Emissionslinien auch in der aufgedampften Schicht. Selbst bei Verwendung von Wolframschiffchen während des Verdampfens finden sich Spuren von Wolframoxiden (chemisch verschobene W 4d-Emissionslinie), wie das mittlere Spektrum in Abbildung 17 b verdeutlicht. Li_3PO_4 scheint demnach gegenüber Metallen reaktionsfreudig zu sein. Lediglich Al_2O_3 -Tiegel verhalten sich gegenüber Li_3PO_4 während des Verdampfungsvorgangs inert, so dass, wie in dem oberen Spektrum in Abbildung 17 b illustriert, reine Li_3PO_4 -Schichten hergestellt werden können.

4.2.3 Einfluss von Molybdänoxid auf die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von OLEDs

Während der Experimente an Bauteilen mit einer Li_3PO_4 /Al-Kathode wurden Molybdänschiffchen eingesetzt, da zunächst nicht bekannt war, dass Li_3PO_4 mit dem Tiegelmateriale reagiert. Um den Einfluss der Molybdänoxidverunreinigungen auf die Leistungsfähigkeit von OLEDs zu untersuchen, wurden die Stromdichte-Spannungs-Charakteristika von Bauteilen mit Standardaufbau der Funktionsschichten und Li_3PO_4 /Al-Kathode verglichen, bei denen die Li_3PO_4 -Zwischenschicht aus einem Molybdänschiffchen bzw. einem Al_2O_3 -Tiegel verdampft worden war. In Abbildung 18 ist das Ergebnis dargestellt. Es zeigt sich, dass beide OLEDs die gleichen Kennlinien aufweisen unabhängig davon, mithilfe welcher Verdampfungsquelle die Li_3PO_4 -Schicht aufgebracht wurde. Die Anwesenheit von Molybdänoxidverunreinigungen in der Li_3PO_4 -Schicht scheint also keinen negativen Einfluss auf die Bauteilcharakteristika zu haben.

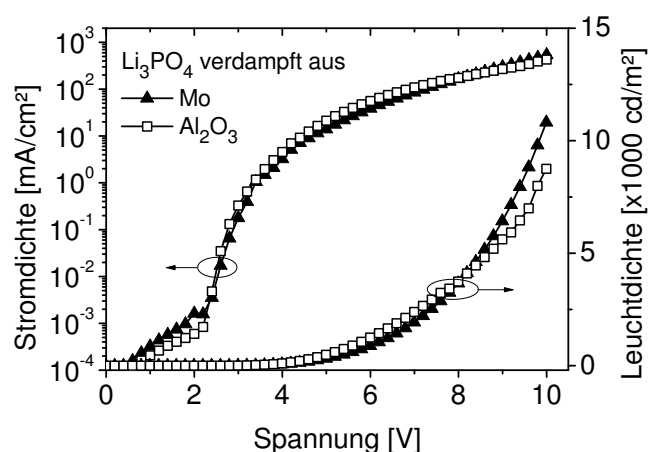


Abbildung 18: Stromdichte-Spannungs- und Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien zweier OLEDs mit dem in Abbildung 19 gezeigten Aufbau der Funktionsschichten und einer Li_3PO_4 /Al-Kathode. Die 7 Å dicke Li_3PO_4 -Schicht wurde aus einem Mo-Schiffchen bzw. aus einem Al_2O_3 -Tiegel verdampft.

Aus der Literatur sind Molybdändioxid MoO_2 und -trioxid MoO_3 als p-Dopanden für lochleitende organische Halbleiter bekannt [67, 68]. Die Oxide werden auch als Lochinjektionsschichten auf ITO eingesetzt [69–71]. Ihre Austrittsarbeit wird mit 5,3–5,6 eV [67, 69, 71] angegeben, aufgrund dessen die Oxide energetisch gut an die HOMOs vieler organischer Halbleiter angepasst sind. Mit diesen Daten kann das Banddiagramm der untersuchten OLEDs, wie in Abbildung 19 schematisch gezeigt, dargestellt werden.

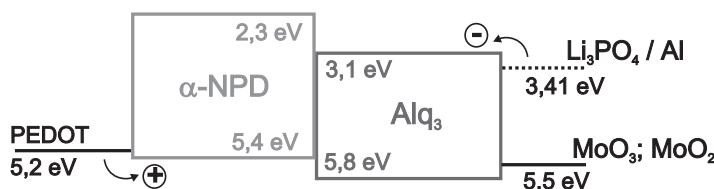


Abbildung 19.: Banddiagramm einer zweischichtigen OLED aus α -NPD und Alq_3 mit einer PEDOT:PSS-Anode und einer Li_3PO_4 /Al-Kathode⁹. Die Li_3PO_4 -Schicht wurde aus einem Mo-Schiff verdampft, so dass Molybdänoxidverunreinigungen enthalten sind. Für die organischen Halbleiter sind der HOMO- und LUMO-Zustand eingezeichnet, für die Elektroden sind es die jeweiligen Austrittsarbeiten.

Da die Austrittsarbeiten der Molybdänoxide sehr hoch sind, ist die Injektionsbarriere für Elektronen mit 2,4 eV ungefähr so groß wie die Bandlücke des Alq_3 . Deshalb kann eine Elektroneninjektion

⁹ Die angegebene Austrittsarbeit gilt eigentlich für die umgekehrte Depositionsreihenfolge, also Li_3PO_4 auf Al.

aus MoO_3 oder MoO_2 ausgeschlossen werden. Diese Betrachtung legt nahe, dass sich Bauteile mit sauberer und oxidisch verunreinigter Li_3PO_4 -Schicht elektrisch ähnlich verhalten sollten, was anhand der Kennlinien in Abbildung 18 bestätigt werden kann.

4.3 Bauteilherstellung

Substrate und deren Reinigung

Alle organischen Leuchtdioden sind auf $50 \times 36 \text{ mm}^2$ großen ITO-Substraten aufgebaut, die von der Firma PGO bezogen wurden (Typenbezeichnung CEC 015S mit einem Flächenwiderstand $\leq 15 \Omega/\square$). Das 120 nm dicke ITO hat OLED-Qualität, d.h. dass es eine besonders glatte Oberfläche mit einer mittleren Rauigkeit von 1-1,2 nm aufweist und dass weiterhin zwischen dem Glas und der ITO-Schicht eine 25 nm dünne SiO_2 -Passivierungsschicht eingebracht wurde, um das Eindringen von Alkalimetallionen aus dem Glas zu verhindern. Die Austrittsarbeit dieses frisch ozonierten ITO beträgt 5,0 eV (Kelvinsondenmessung). Diese Substrate wurden zunächst angeritzt, um bei Bedarf Substratviertel erhalten zu können, und anschließend photolithographisch strukturiert. Eine Skizze der erzeugten ITO-Struktur ist in Abbildung 20 links dargestellt. Mithilfe dieser Architektur lassen sich pro Viertel vier Dioden realisieren, also pro Experiment insgesamt 16 Dioden.

Für die Experimente mit metallischen Bottomkontakten wurde eine zweite ITO-Struktur verwendet (Abbildung 20 rechts), bei der das ITO im Vergleich mit der vorhergehend vorgestellten Variante auf den aktiven Flächen - den Flächen auf dem Substrat, wo sich die fertigen Dioden befinden werden - entfernt wurde. Diese Maßnahme ist vor allem für Proben mit oxidationsanfälligen Calcium-Bottomkontakten sinnvoll, da aus der ITO-Schicht Sauerstoff herausdiffundieren kann [72]. Bei den in dieser Art und Weise strukturierten Substraten dient das ITO der leichteren Kontaktierung der auf dem Glas befindlichen Calciumkontakte.

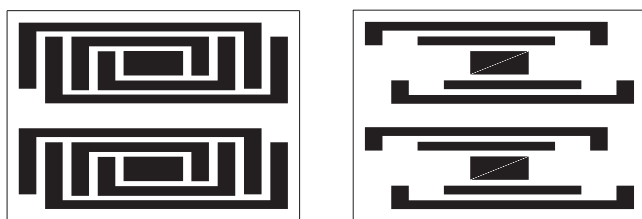


Abbildung 20: Zur Herstellung der untersuchten Dioden verwendete ITO-Strukturen. Links sind die standardmäßig verwendeten ITO-Substrate zu sehen, während bei den rechts dargestellten Substraten das ITO auf der aktiven Fläche der Diode entfernt wurde. Letztere fanden bei der Präparation von Dioden mit metallischen Bottomkontakten Verwendung.

Die Substrate wurden gemäß eines industriell etablierten Reinigungsverfahrens gesäubert: Zunächst werden vom Schneiden vorhandene grobe Glaspartikel und Staub durch gründliches Abspülen mit entionisiertem Wasser (Millipore Elix 10) entfernt. Nach dem Trocknen mithilfe einer Stickstoffpistole werden die Substrate nacheinander in N-Methyl-2-pyrrolidon (10 min), Aceton und Isopropanol (jeweils 12 min) im Ultraschallbad gereinigt. Zwischen jedem nasschemischen Reinigungsschritt wurden die Substrate von dem verbleibenden Lösungsmittelresten zunächst im Ultraschallbad in entionisiertem (frischem) Wasser für 2 min gereinigt, bevor sie in der Waschmaschine (Semitool STI-260D) für 99 s bei 1400 U/min mit ebenfalls entionisiertem Wasser gründlich gespült und anschließend 3 min mit Stickstoff bei 2400 U/min getrocknet wurden. Die Wiederholung dieser Spülschritte mit

großem Wasserdurchsatz wird vom industriellen Partner als essentiell bei der effizienten Reinigung der ITO-Substrate betrachtet, da bei dieser Methode das verunreinigte Wasser kontinuierlich abgeleitet und viel sauberes Wasser nachgeliefert wird. Alle Lösungsmittel haben „VLSI Selectipur“-Qualität und sind damit für die Halbleiterproduktion optimierte Elektronikchemikalien. Die Substratreinigung wird durch eine 15-minütige Ozonbehandlung des ITO (PR-100 UV-Ozone Photoreactor von UVP) abgeschlossen, die organische Reste von der Oberfläche entfernt [73] und die Austrittsarbeit des ITO erhöht [74].

Aufschleudern der Lochinjektionsschicht und des polymeren Halbleiters

Im Herstellungsprozess von Leuchtdioden wurde auf das ozonierte ITO-Substrat zur Verbesserung der Lochinjektion eine Schicht aus dem leitfähigen Polymer PEDOT:PSS aufgeschleudert. Dieser Prozessschritt wird an Luft durchgeführt, da das Polymer in wässriger Dispersion vorliegt. Vor dem Aufschleudern wird die Lösung durch einen Polyvinylidenfluorid (PVDF)-Filter mit einer Maschenweite von $0,45\text{ }\mu\text{m}$ gefiltert und bei einer Drehzahl von 3000 U/ min für 30 s aufgebracht. Nach einem Trocknungsschritt von 5 min bei $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf der Heizplatte sind die erhaltenen Schichten 35 - 45 nm dick. Das Aufschleudern einer polymeren elektrolumineszierenden Halbleiterschicht wird in der Handschuhbox (O_2 - und H_2O -Gehalt $\leq 3\text{ ppm}$) durchgeführt, um eine Kontamination der Schicht mit Wasser und Sauerstoff zu vermeiden. Zur Präparation von 80 nm dicken PPV-Schichten wird der Halbleiter bei einer Umdrehungszahl von 3000 U/ min für 30 s aufgeschleudert. Das PPV-Derivat „Superyellow“ liegt als 0,5 Gew.-%ige-Lösung in Toluol vor (Merck KGaA). Gemäß den Herstellerangaben wird keine Filtration der Lösung vor dem Aufschleudern vorgenommen. Aufgrund der leichten Flüchtigkeit von Toluol ist eine Trocknung der fertigen Schicht ebenfalls nicht nötig.

Thermisches Aufdampfen der organischen Halbleiter, Salze und Metalle

Die in dieser Arbeit verwendeten niedermolekularen Verbindungen wurden durch thermisches Verdampfen im Hochvakuum (Basisdruck: 10^{-7} - 10^{-6} mbar) aus resistiv beheizten Schiffchen aufgebracht. Die zur Verfügung stehende Dünnschichtdepositionsanlage von Balzers besitzt zwei voneinander getrennte Kammern: Eine dieser Verdampfungskammern ist der Deposition von Kleinen Molekülen vorbehalten („Organikkammer“), während in der zweiten Kammer Metalle und Salze deponiert werden („Metallkammer“). Diese räumliche Trennung beim Aufdampfen ist zweckmäßig, um eine Dotierung der organischen Halbleiter während des Verdampfens von Alkalimetallen bzw. LiF zu vermeiden. Bei einigen Experimenten wurde zur Deposition von Metallschichten eine Hochvakuumdepositionsanlage von Leybold Heraeus eingesetzt.

Die organischen Halbleiter und Metalle wurden bei einer Verdampfungsrate von jeweils $2\text{ }\text{\AA}/\text{s}$ verdampft, bei den Metallsalzen LiF und Li_3PO_4 wurde eine niedrigere Rate von $0,1$ - $0,2\text{ }\text{\AA}/\text{s}$ eingesetzt. Alle zum thermischen Verdampfen verwendeten Parameter sind in Kapitel A im Anhang zusammengefasst. Während des Aufdampfens wurde die Schichtdicke durch Schwingquarze (Umicore AG & Co. KG) überwacht. Zur Herstellung koverdampfter Schichten wurden gleichzeitig zwei Materialien in der Metallkammer der Dünnschicht-Depositionsanlage verdampft. Dabei wurde die Beheizung beider Schiffchen separat gesteuert und durch zwei Schwingquarze überwacht. Die Verdampfungsschiffchen von Matrix und Dopand waren durch Blechblenden voneinander getrennt, um sicherzustellen, dass mit jedem Schwingquarz nur die Rate eines Materials gemessen wird. Die Dotierkonzentration in den

Schichten wurde durch die eingestellten Verdampfungsraten bestimmt und ist somit in Vol% angegeben.

Typischerweise betrug die Dicke der organischen Halbleiterschichten 200 nm und der Aluminium-Topoelektroden 100 nm. Calcium-Bottomelektroden waren 60 nm dick, während sie als Topkontakte lediglich 20 nm dünn aufgedampft wurden. Die LiF- und Li₃PO₄-Schichten waren 7 Å dünn, wobei die Li₃PO₄-Schichtdicke in einer Probenserie auch zwischen 0 und 20 Å variiert wurde. Um Schichtdickeninhomogenitäten zu minimieren, wurden die Substrate während des Aufdampfprozesses gedreht.

Mit zwei Ausnahmen wurden Verdampfungsschiffchen aus Molybdän (Umicore AG & Co. KG) eingesetzt. Eine der Ausnahmen ist der Einsatz von Wolframschiffchen (Umicore AG & Co. KG) bei der Deposition von Gold, da sich Gold zu einem geringen Anteil in Molybdän löst. Die zweite Ausnahme ist der Einsatz von Zweikomponentenkeramiktiegeln aus TiB₂/BN (CreaPhys GmbH) für Aluminium bzw. für AlMg₃. Der Grund dafür ist, dass flüssiges Aluminium sehr reaktiv gegenüber den verwendeten Metallschiffchen ist, da es diese auflöst und eine erhöhte Kriechtendenz aufweist.

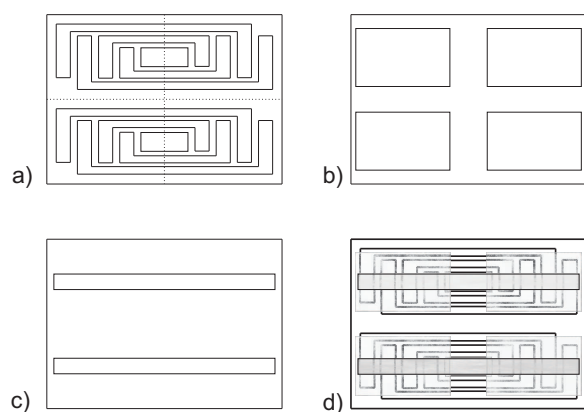


Abbildung 21: Zur Prozessierung von Dioden verwendete Schattenmasken: a) Maske zur Deposition von Metallanoden, b) Maske zur Strukturierung der Organikschicht, c) Kathodenmaske und d) daraus resultierender Aufbau der fertigen Proben.

Um die niedermolekularen organischen Halbleiter und Metalle auf dem Substrat strukturiert aufzubringen, wurden metallische Schattenmasken verwendet, die in Abbildung 21 dargestellt sind. Für die Proben mit metallischer Bottomelektrode wurde unter Verwendung von Maske a eine Metallschicht in der Geometrie der ITO-Struktur aufgedampft. Maske b begrenzt die Organikschicht auf eine rechteckige Form. Die Kathode besitzt Streifenform (Maske c), so dass sich der in Abbildung 21d gezeigte Probenaufbau mit jeweils vier Dioden pro Substratviertel ergibt. Der aktive Bereich befindet sich immer dort, wo sich Anode und Kathode überschneiden.

4.4 Methoden zur Charakterisierung der Funktionsschichten und der Bauteile

Schichtdickenbestimmung

Die Dicke der präparierten Schichten wurde mit Hilfe des Profilometers Dektak IIa der Firma Veeco Sloan gemessen. Die Profilometrie ist eine Sondenmethode (Stylus-Methode), bei der die Oberfläche eines Substrates mit einer Diamantnadel mit konstanter Geschwindigkeit abgerastert wird. Das Profil der Oberfläche ergibt sich aus der vertikalen Auslenkung der Diamantnadel, welche elektrisch erfasst wird. Voraussetzungen für eine genaue Messung sind eine hinreichende Härte der Schicht und ein hinreichend ebenes Substrat [75]. Bei der Schichtdickenbestimmung der präparierten Schichten wurden diese entweder mit einem Skalpell bis zum Substrat angeritzt oder es wurde durch partielles

Abkleben während des Aufdampfens eine Kante erzeugt. Damit verlässliche Werte erhalten werden, wird über mehrfach wiederholte Messungen des Profils gemittelt (5-10 Mal), damit eventuell vorhandene Schwankungen der Schichtdicke auf der Probenfläche erfasst und evaluiert werden können. Der Fehler beträgt i.A. 10 %. Bei sehr weichen Schichten kann es allerdings vorkommen, dass die Nadel sich in die präparierte Schicht hineindrückt und beim Abtasten Kratzer hinterlässt. In diesen Fällen ist das Messergebnis systematisch verfälscht, da zu dünne Schichtdicken gemessen werden. Abhilfe schafft die Nutzung der Rasterkraftmikroskopie (AFM). Für die Bestimmung der Schichtdicke der PEDOT:PSS-Schichten wurde das Rasterkraftmikroskop Thermomicroscopes Autoprobe CP (FG Oberflächenforschung) im Nicht-Kontakt-Modus eingesetzt.

Optische Charakterisierung

Die Transmissionsspektren der reinen organischen Schichten sowie der LiF- bzw. Li_3PO_4 -Schichten wurden mit Hilfe des UV/VIS/NIR Spektrometers Lambda 900 von Perkin Elmer gemessen. Dabei wurde die einfallende Wellenlänge zwischen 200 nm und 900 nm variiert, während die Intensität der transmittierten Strahlung gemessen wurde. Die einfallende Lichtintensität I_0 wird beim Durchtritt durch die Schicht und durch das Substrat gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetzes geschwächt (Gleichung 20):

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad (20)$$

d ist die Schichtdicke und α der lineare Absorptionskoeffizient, der materialspezifisch und wellenlängenabhängig ist. Der Einfluss des Substrats wurde eliminiert, indem alle Spektren auf das Substratspektrum bezogen wurden. Da im Allgemeinen mit Glassubstraten gearbeitet wurde, ist die Transmission im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 330 nm nicht zugänglich, da hier das Glas selbst die UV-Strahlung absorbiert. In wenigen Fällen wurde daher auf Quarzglassubstrate zurückgegriffen, welche im gesamten Wellenlängenbereich von 200-900 nm UV-durchlässig sind. Die Transmission der Probe entspricht dem Quotienten aus transmittierter (I) und einfallender (I_0) Intensität des Lichts (Gleichung 21).

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \cdot d} \quad (21)$$

Aus Gründen der Energieerhaltung entspricht die Summe aus Transmission T , Absorption A und Reflexion R der Intensität der einfallenden Strahlung und ist damit 1. Wird die Reflexion vernachlässigt, lassen sich die Absorptionsspektren aus den gemessenen Transmissionsspektren ermitteln. Bei bekannter Dicke der Schicht können auch die linearen Absorptionskoeffizienten als Funktion der Wellenlänge berechnet werden (Gleichung 22).

$$\alpha = -\frac{\ln T}{d} \quad (22)$$

Für die Messung der Photo- und Elektrolumineszenzspektren wurde das Fluoreszenzspektrometer Cary Eclipse von Varian eingesetzt. Der zugängliche Wellenlängenbereich liegt hier zwischen 190 nm und 900 nm. Um die Elektrolumineszenzspektren in inerter Atmosphäre messen zu können, wurden die Proben in einer Handschuhbox mit Stickstoffatmosphäre in einen luftdichten Probenhalter eingebaut und ausgeschleust.

Elektrische Charakterisierung

Die elektrische Charakterisierung der Dioden erfolgte in einer Handschuhbox mit inerter Stickstoffatmosphäre (O_2 - und H_2O -Gehalt ≤ 2 ppm) bei Raumtemperatur in jeweils abgedunkelten Probenhaltern. Die Strom-Spannungs-Kennlinien der Dioden wurden mittels eines Halbleitertestsystems von Hewlett Packard (HP 4155A bzw. HP 4145A) aufgezeichnet. Zur Evaluation der Lichtemission der organischen Leuchtdioden wurde simultan zu den Strom-Spannungs-Messungen auch der generierte Photostrom durch eine unmittelbar unter der Diode positionierte Siliziumphotodiode gemessen. Die Umrechnung des Photostroms in die entsprechende photometrische Einheit cd/m^2 - der Leuchtdichte L - erfolgt mithilfe eines Spotphotometers (CS-100 von Minolta) für jedes elektrolumineszierende Material durchgeführten Kalibrierung. Aus dem Quotienten aus Leucht- und Stromdichte j (leuchtende Fläche $A = 10 \text{ mm}^2$) erhält man die Leuchteffizienz η_L . Weiterhin lässt sich auch der Lichtstrom Φ (in lm) berechnen, der zur Ermittlung der Leistungseffizienz η_P (in lm/W) benötigt wird (siehe Gleichungen 23).

$$\eta_L = \frac{L}{j} \quad \text{und} \quad \eta_P = \frac{\Phi}{U \cdot I_{OLED}} = \frac{\pi \cdot A \cdot L}{U \cdot I_{OLED}} \quad (23)$$

Der Lichtstrom errechnet sich aus dem Integral der Lichtstärke I über den gesamten abgestrahlten Raumwinkel Ω . Im Fall der OLED ist dies der obere Halbraum. Mithilfe der auch für OLEDs zutreffenden Abstrahlcharakteristik des Lambertschen Strahlers, ergibt sich für den Lichtstrom $\Phi = \pi \cdot A \cdot L$.

Zur Beurteilung des Verhaltens der Leuchtdioden im elektrischen Dauerbetrieb wurden Lebensdauerexperimente durchgeführt: Dabei wurden die OLEDs bei einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm^2 betrieben, während die zum Treiben dieser Stromdichte nötige Spannung und der in einer unmittelbar unter der Leuchtdiode angebrachten Siliziumphotodiode generierte Photostrom als Maß für die Leistung der Diode und Intensität der Lichtemission zeitabhängig aufgezeichnet werden. Die Messintervalle werden innerhalb einer Messung in drei Stufen geändert: Während der ersten zwei Stunden des Experiments erfolgt die Aufzeichnung der Messwerte alle 30 s, zwischen der zweiten und sechsten Stunde werden die Messwerte jede Minute erfasst, während sie für alle späteren Zeiten nur noch alle zwei Minuten registriert werden. Diese Art der Datenerfassung ist in Langzeitversuchen sinnvoll, da im Allgemeinen die stärksten Ermüdungserscheinungen am Anfang des Experiments auftreten. Weiterhin ist es bei der Auftragung der Daten üblich, die Lichtemission auf den Anfangswert normiert über der Zeit darzustellen. Als Lebensdauer des Bauteils wird jene Zeit definiert, nach der die Lichtintensität der OLED auf die Hälfte des Anfangswertes abgefallen ist.

Die Kapazitätsmessungen wurde mit dem Impedanzanalysator Solartron SI 1260 durchgeführt. Dabei wird einer konstanten Gleichspannung (diese ist in vielen Fällen aber Null) eine Wechselspannung mit einer Amplitude von 500-100 mV überlagert. Es wird angenommen, dass sich die Diode wie eine mit einem Widerstand parallelgeschaltete Kapazität verhält. Bei frequenzabhängigen Messungen wurde diese zwischen 10 Hz und 1 MHz variiert, während die Kapazität und der Widerstand bei Integrationszeiten von 1-3 s aufgezeichnet wurden. Bei spannungsabhängigen Messungen wurde bei konstanter Frequenz die in Sperrrichtung angelegte Gleichspannung variiert, während wiederum die Kapazität und der Widerstand gemessen wurden. Eine weitere Möglichkeit der Datenaufzeichnung

ist die Messung der Impedanz und des Phasenwinkels zwischen komplexem Strom und komplexer Spannung.

Grenzflächenuntersuchung

Der größte Teil der Grenzflächenuntersuchungen wurden unter Ultrahochvakuumbedingungen an dem integrierten PHI 5700 Multitechnik Oberflächenanalysesystem (DAISY-Mat: Darmstädter integriertes System für Materialforschung) des Fachgebietes Oberflächenforschung durchgeführt. Die Präparation (Basisdruck: $(3\text{--}5)\cdot 10^{-9}$ mbar) und Analyse (Basisdruck: $5\cdot 10^{-10}$ mbar) der Schichten erfolgte in voneinander getrennten Vakuumkammern. Als Anregungsstrahlung wurde monochromatische Al K α -Strahlung (1486,6 eV) verwendet, wobei unter einem Winkel von 45° zur Probennormalen eingestrahlt wurde. Weiterhin wurde HeI-Strahlung (21,22 eV) für die Spektroskopierung des Valenzbandbereiches eingesetzt. Die emittierten Photoelektronen wurden mit einem Concentric Hemispherical Analysator unter einem Winkel von 90° zur einfallenden Röntgenstrahlung nach ihrer kinetischen Energie getrennt und durch Channeltrons detektiert. Die zur Verdampfung von Alq₃ und Li₃PO₄ verwendete Quelle ist in Abbildung 22 gezeigt.

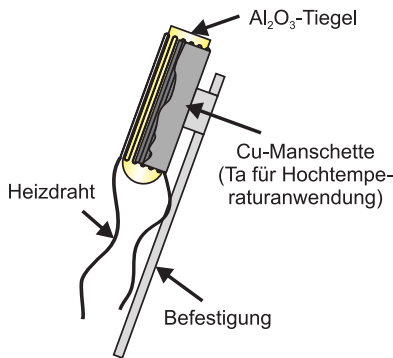


Abbildung 22: Skizze der Quellen, die für die Photoemissionsexperimente verwendet wurden. Da für die Verdampfung von organischen Materialien wie Alq₃ niedrige Temperaturen im Bereich von 200-400 °C ausreichen, besteht die den Heizdraht umgebende Manschette aus Kupferblech. Für die thermische Verdampfung von Li₃PO₄ sind hohe Temperaturen im Bereich von 1000 °C nötig, so dass diese Manschette aus hochschmelzenden Tantal bestand.

Während der Grenzflächenexperimente wurden die Li₃PO₄-Schichten bei einer konstanten Quellentemperatur von 1145 °C aufgebracht, was einer Depositionsrate von etwa 0,2 Å/s entspricht. Zum thermischen Aufdampfen der Alq₃-Schicht wurde eine Quellentemperatur von 247 °C eingestellt, so dass ebenfalls eine Depositionsrate von etwa 0,2 Å/s resultierte.

Weitere Grenzflächenuntersuchungen wurde im Hochvakuum (Basisdruck: 10^{-7} - 10^{-6} mbar) in der Metallkammer der Balzers-Dünnschicht-Depositionsanlage mittels einer integrierten Kelvinsonde der Firma Besocke Delta Phi GmbH (siehe Abbildung 23) durchgeführt [76]. Damit sollte geklärt werden, inwieweit sich die Austrittsarbeit der Probe bei den Vakuumbedingungen wie sie bei der Diodenherstellung vorliegen, ändert.

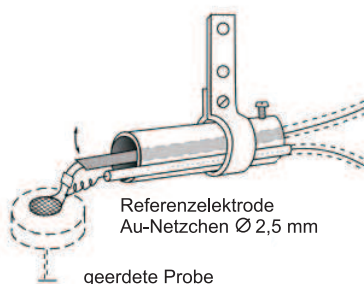


Abbildung 23: Kelvinsonde von Besocke Delta Phi GmbH gemäß [77].

Die zu untersuchende Schichtfolge wurde auf einem ITO-Substrat inkrementell aufgebaut und war über den metallischen Probenhalter und das Kammergehäuse geerdet. Das als Kelvinsonde dienende Gold-Netzchen mit einem Durchmesser von 2,5 mm war etwa 1 mm oberhalb der Probe angebracht. Nach jedem Bedampfungsschritt wurde die am Kontakt resultierende Kelvinspannung gemessen. In erster Linie ist die Kelvinsonde eine relative Methode, bei der die Kelvinspannungen verschiedener Materialien miteinander verglichen werden können. Ist allerdings die Austrittsarbeit der Sonde selbst bekannt, können auch Rückschlüsse auf jene der Probe gezogen werden.

Das als Sonde dienende Gold-Netzchen wurde vor Beginn der Experimente mit organischen Lösemitteln gereinigt, getrocknet und anschließend mit einer 20 nm dicken neuen Goldschicht bedampft. Da dieser Prozess lediglich im Hochvakuum stattfand, sind die Schichten zu einem geringen Anteil mit Restgasen und anderen in der Verdampfungskammer vorhandenen organischen Resten verunreinigt. Diverse Literaturquellen geben die Austrittsarbeit von kontaminierten Goldschichten mit 4,6-4,7 eV an [58, 65]. Für die verwendete Sonde wurde eine Austrittsarbeit von 4,6 eV angesetzt, um die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Sonde und Probe in die Austrittsarbeit umzurechnen. Die Kelvinsonde wurde deshalb in der Verdampfungskammer der Depositionsanlage eingebaut, in der auch die Schichten präpariert wurden, da ein Transfer der Probe in die angeschlossene Organikkammer einen großen Einfluss auf die Kontaktpotentialdifferenz hat: Pro Transfer in die Organikkammer (und zurück) wurden in Vorexperimenten Veränderungen der Kontaktpotentialdifferenz um mindestens 100 mV beobachtet, während die sonstige Schwankung der Messwerte 10 mV betrug.



Teil I.

Die Aluminium-Magnesium-Legierung AlMg3

Ein verfolgter Ansatz zur Entwicklung stabiler Kathoden war die Validierung der Aluminium-Magnesium-Legierung AlMg3. Die Idee, welche hinter der Verwendung von AlMg3 steht, ist die gute Korrosionsbeständigkeit der Legierung auszunutzen, um die darunter liegenden organischen Schichten zu schützen und damit eine aufwendige Verkapselung entbehrlicher zu machen (Verkapselungsansatz). Weiterhin könnte die Legierung aufgrund des Magnesiumgehaltes eine geringere Austrittsarbeit als reines Aluminium aufweisen und somit zusätzlich auch als Injektionsschicht nützlich sein (evtl. Injektionsverbesserung).

Die Legierung AlMg3 wird normalerweise im Fahrzeug- und Schiffsbau eingesetzt, da sie gut zu verarbeiten ist und hohe Korrosionsbeständigkeit aufweist (witterungs- und seewasserbeständig). Mit 2,6 - 3,6 Gew.-% ist Magnesium das Hauptlegierungselement. Es sind allerdings noch eine Vielzahl anderer Metalle in geringeren Anteilen enthalten, wie dem Einsatz aus Abbildung 24 entnommen werden kann. Das Schmelzintervall der Legierung liegt bei 610 - 640 °C und ist damit etwas geringer als der Schmelzpunkt von reinem Aluminium (660 °C). Zum Verdampfen des AlMg3-Drahtes wurde ein Keramiktiegel aus TiB₂ / BN verwendet, das auch zum Verdampfen von reinem Al-Draht (99,999 %) Verwendung findet [78]. Weitere physikalische Eigenschaften sind dem Werkstoff-Datenblatt in [79] zu entnehmen.

5 Injektionseigenschaften

5.1 Injektionseigenschaften von AlMg3

Um die Eignung von AlMg3 als Kathode zu evaluieren, wurden einfache Diodenstrukturen mit einer funktionellen organischen Schicht aus SY-PPV hergestellt, die zwischen einer PEDOT:PSS-Anode und einer Al- bzw. AlMg3-Kathode eingeführt wurde. In Abbildung 24 sind die Injektionseigenschaften einer reinen Al-Elektrode mit jenen eines AlMg3-Kontakts verglichen.

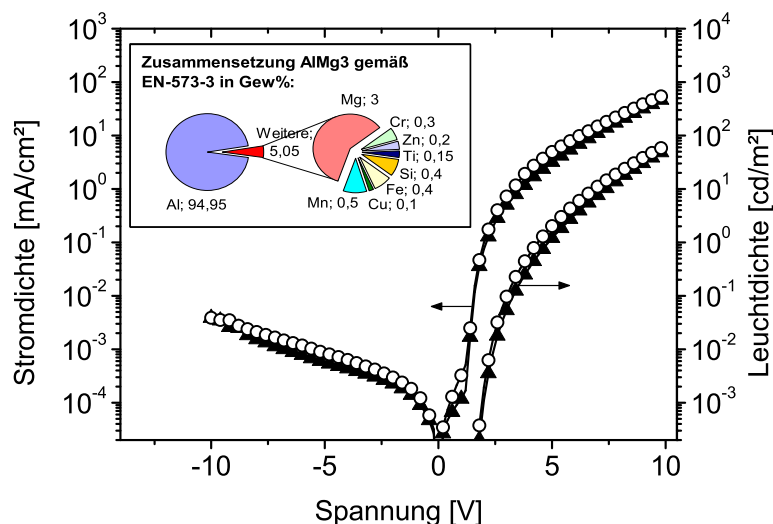


Abbildung 24: Vergleich der Injektionseigenschaften einer AlMg3- und einer Al-Kathode mit jeweils identischem Aufbau und der Struktur PE-DOT:PSS/SY-PPV/Kathode. Der Einsatz illustriert die Zusammensetzung des eingesetzten AlMg3-Drahtes.

Es ist deutlich zu erkennen, dass AlMg3 gegenüber Aluminium keinen Vorteil zeigt. Sowohl die Stromdichte-Spannungs- als auch die Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien sind im gesamten gemessenen Spannungsbereich identisch. Die beiden Kathoden scheinen damit die gleichen Injektionseigenschaften aufzuweisen. Dieses Ergebnis ist unerwartet, da dem gegenüber beispielsweise Mg:Ag-Legierungen aus der Literatur als effiziente Kathoden bekannt sind [5]. Diese Kathoden werden dann allerdings nicht durch direktes Verdampfen der Legierung, sondern durch Koverdampfen der reinen Metalle hergestellt, wobei das Verhältnis von Mg:Ag 10:1 beträgt, also deutlich höhere Mg-Gehalte vorliegen. Die unzureichende Elektroneninjektion aus einer AlMg3-Kathode könnte folglich bedeuten, dass entweder 3 Gew.-% Mg nicht ausreichen, um die Austrittsarbeit der Elektrode merklich zu erniedrigen, oder dass durch das thermische Verdampfen der fertigen AlMg3-Legierung lediglich Aluminium verdampft und die Legierungselemente möglicherweise in der Schmelze angereichert werden.

Um die Zusammensetzung der gedampften Schicht und auch jene des aufgeschmolzenen Metallrestes qualitativ zu bestimmen, wurde die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) verwendet. Die Untersuchung einer AlMg3-Schicht zeigte, dass die Schicht tatsächlich im Wesentlichen aus Aluminium besteht und Magnesium höchstens in Anteilen unterhalb des Detektionslimits der EDX (ca. 1 Gew.-%) enthalten ist, während es in der unverdampften AlMg3-Legierung eindeutig nachgewiesen werden konnte. Die Auswertung der EDX-Analyse des aufgeschmolzenen Metallrestes offenbarte, dass auch hier kein Magnesium detektiert werden konnte. Da der Siedepunkt von Magnesium (440 °C bei 0,013 mbar [78]) deutlich niedriger ist als jener von Aluminium (1217 °C bei 0,013 mbar [78]), sollte Magnesium vor Aluminium aus der Legierung verdampfen, weshalb es in dem im Tiegel verbleibenden Metallrest nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die aufgedampfte Schicht wäre unter diesen Bedingungen denn eine Mg-Al-Doppellage und damit eine aufgrund der niedrigen Austrittsarbeit des Magnesiums effizient elektroneninjizierende Kathode. Die Tatsache, dass Magnesium aber auch nicht in der aufgedampften AlMg3-Schicht gefunden wurde, könnte durch einen geringen Haftungskoeffizienten gepaart mit einem geringen Magnesiumfluss durch den niedrigen Magnesiumgehalt in AlMg3 bedingt sein. In der Tat wurde während der Experimente eine schlechte Haftung von Magnesium auf dem Polymer beobachtet.

5.2 Injektionseigenschaften von Al:Mg-Legierungen

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, sind Mg:Ag-Kathoden mit einem Mg-zu-Ag-Verhältnis von 10:1, also einem Magnesiumgehalt von 91 %, aus zahlreichen Veröffentlichungen als effiziente elektroneninjizierende Kontakte bekannt [5, 48, 80–84]. Da in den gedampften AlMg3-Schichten kein Magnesium nachgewiesen werden konnte, sollte im Folgenden geklärt werden, ob Aluminium-Magnesium-Legierungen mit niedrigem Magnesiumanteil prinzipiell dazu in der Lage sind, wirkungsvollere Elektroneninjektion zu realisieren als reines Aluminium. Um dies zu untersuchen, wurde erneut auf die im vorherigen Abschnitt eingeführte einfache Diodenstruktur zurückgegriffen. Als Kathoden wurden durch Koverdampfen von Aluminium und Magnesium hergestellte Al:Mg-Kontakte verwendet, welche ratengesteuert einen Magnesiumgehalt von 15 % bzw. 28 %¹⁰ enthielten. Als Referenzsystem diente eine Diode mit einer Ca / Al-Kathode. Auf die Verwendung eines Referenzbauteils mit Mg / Al-Doppelkathode wurde aufgrund der schlechten Haftung von Magnesium auf der organischen Halbleiterschicht verzichtet. In Abbildung 25 sind beispielhaft die Leistungseffizienzen bei 5 V für die drei Leuchtdiodentypen aufgetragen.

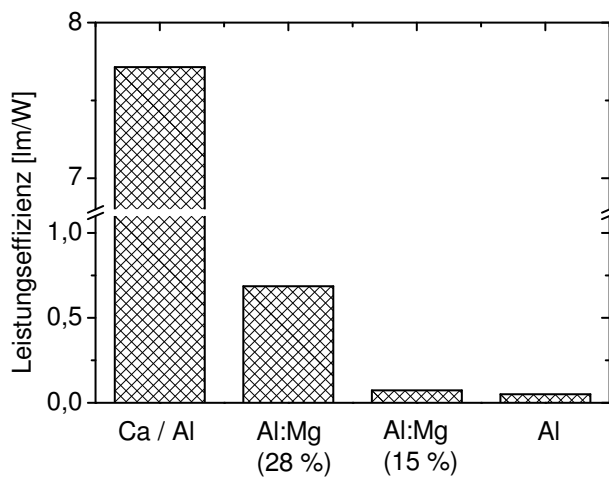


Abbildung 25: Vergleich der Leistungseffizienzen von Bauteilen mit der Struktur PEDOT:PSS / SY-PPV / Kathode. Als Kathoden wurden Al:Mg-Legierungen mit unterschiedlichem Mg-Gehalt verwendet. Die Referenzkathode war hier Calcium mit einer Al-Deckschicht.

Für den geringen Magnesiumgehalt von 15 % ändert sich die Leistungseffizienz kaum gegenüber jener für das Bauteil mit reiner Aluminiumkathode. Im Rückschluss würde eine Aluminium-Magnesium-Legierung mit 3 Gew.-% Magnesium, wie es der Zusammensetzung von AlMg3 entspräche (die weiteren Legierungselemente werden aufgrund des niedrigen Anteils vernachlässigt), keinen Mehrwert für die Elektroneninjektion bringen. Dem Gegenüber ist die Verbesserung durch 28 % Magnesiumanteil größer und entspricht einer Erhöhung um einem Faktor 13. Dennoch ist auch dieser Wert der Leistungseffizienz des Bauteils mit Ca / Al-Kathode deutlich unterlegen. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass niedrige Magnesiumgehalte in einer Al:Mg-Legierung nicht ausreichen, um die Injektion von Elektronen signifikant zu fördern. Demzufolge wäre der Magnesiumgehalt in einer AlMg3-Schicht unzureichend - auch wenn es möglich wäre, sie mit der Stöchiometrie der fertigen AlMg3-Legierung thermisch zu verdampfen - um eine effiziente Kathode zu realisieren.

¹⁰ Die Angaben sind Volumenanteile: 15% Magnesium entsprechen einem Gewichtsanteil von 10 Gew.-%, 28% Magnesium korrespondieren mit 20 Gew.-%. Im Vergleich dazu entspricht 3 Gew.% Magnesium einem Volumenanteil von 4,6%.

6 Oxidationsschutz von AlMg3

Abschließend wurde untersucht, ob sich die thermisch gedampfte Legierung mit ca. 30 Gew.-% Magnesiumgehalt als Oxidationsschutzschicht eignet. Dazu wurde lichtmikroskopisch beobachtet, wie schnell eine 20 nm dicke Calciumschicht oxidiert, die mit einer jeweils 100 nm dicken AlMg3-, Al- bzw. Al:Mg (30 %)-Schicht gekapselt war. Abbildung 26 zeigt einige der Aufnahmen. In allen drei Fällen ist ein Großteil der Calciumschicht innerhalb eines Tages Lagerung an Luft oxidiert, wobei der Oxidationsschutz im Falle der AlMg3-Deckschicht am schlechtesten zu sein scheint.

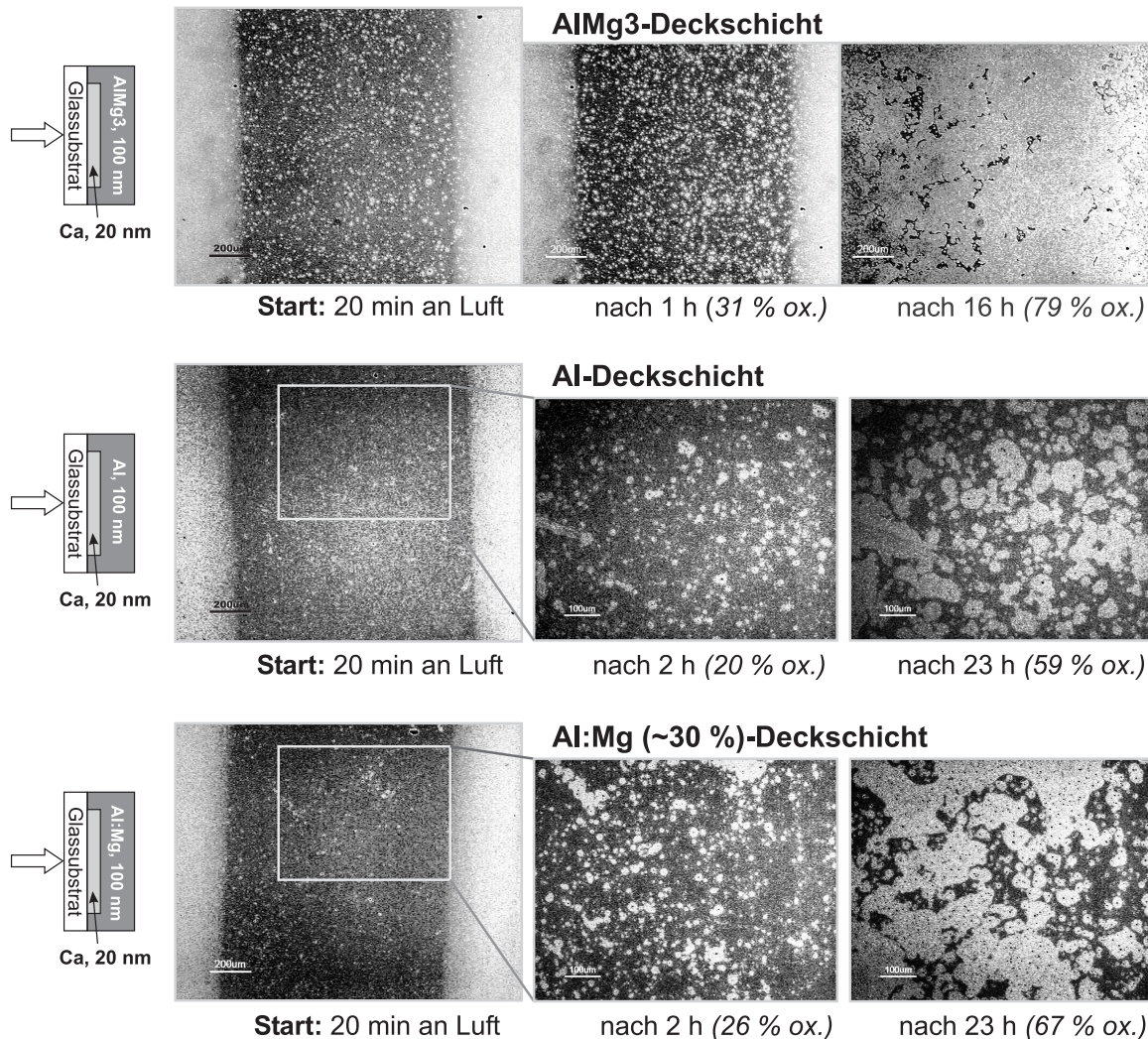


Abbildung 26.: Lichtmikroskopische Beobachtung der Oxidation einer Calciumschicht, die jeweils durch eine AlMg3-, Al- bzw. Al:Mg-Deckschicht geschützt war. In dieser Versuchsreihe bot die AlMg3-Deckschicht den geringsten Oxidationsschutz. Die Bilder sind in Falschfarben dargestellt und wurden hinsichtlich Kontrast und Helligkeit bearbeitet. Die in Klammern angegebenen Zahlen bezeichnen die mithilfe des Programmes Lince und der Linearabschnittsmethode bestimmten Flächenanteile des oxidierten Calciums.

Die Mikroskopaufnahmen wurden mithilfe einer auf der Linearabschnittsmethode basierten Software¹¹ ausgewertet, um den Anteil des oxidierten Calciums zu bestimmen. Es bestätigt sich, dass für die

¹¹ Lince Software von S. L. dos Santos e Lucato, TU Darmstadt, FB Materialwissenschaften, FG Nichtmetallisch-Anorganische-Werkstoffe

mit der AlMg3-Schicht gekapselte Probe nach 16 h bereits 79 % des Calciums oxidiert waren, während die Anteile des oxidierten Calciums für die Al- und Al:Mg-Deckschichten nach 23 h lediglich 59 % bzw. 67 % betrugen. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Oxidation des Calciums verhältnismäßig gleichmäßig verteilt punktförmig beginnt, was darauf zurückzuführen ist, dass alle Deckschichten von Anfang an kleine Löcher (engl. pinholes) enthalten, durch die Luft das reaktionsfreudige Calcium angreifen kann. Diese Löcher sind so klein, dass sie auch bei der größten Mikroskopvergrößerung nicht abgebildet werden können. Lediglich bei den Aufnahmen der Al:Mg-Deckschicht nach 23 h Lagerung an Luft werden viele, ca. 1-3 μm große dunkle Punkte gefunden (siehe Abbildung 27). Mit Hilfe einer Beleuchtung der Probe von der Rückseite konnten diese Punkte tatsächlich als Löcher in der Deckschicht identifiziert werden. Es scheint also, dass 30 % Magnesium in der Al:Mg-Deckschicht nicht nur die Oxidation der unterliegenden Calciumschicht fördern, sondern auch die Korrosion der Deckschicht selbst.

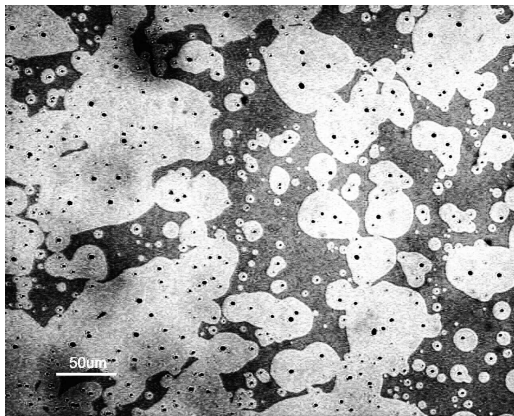


Abbildung 27: Vergrößerung des Lichtmikroskopaufnahme der mit einer Al:Mg (30 %)-Schicht gekapselten Ca-Schicht nach 23 h an Luft. Die dunklen Punkte sind Löcher in der Deckschicht. Das Bild ist in Falschfarben dargestellt und wurde hinsichtlich Kontrast und Helligkeit bearbeitet¹³.

7 Zusammenfassung der Ergebnisse zu AlMg3

Aus den in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Messungen und Korrosionsuntersuchungen muss der Schluss gezogen werden, dass sich AlMg3 weder als Injektionsschicht noch als stabile Deckschicht für OLEDs eignet, da es nicht möglich ist, die positiven Eigenschaften der Legierung nach dem thermischen Verdampfen zu erhalten. Die Idee, dass diese als Volumenmaterial stabile Legierung als Verkapselungsschicht zu verwenden ist, muss damit verworfen werden.

¹³ Die dunklen Flecken im linken Teil des Bildes sind vermutlich auf Verunreinigungen des Objektivs zurückzuführen und haben nichts mit der Metallschicht zu tun.



Teil II.

Injektion über eine organische Injektionsstufe

Ein Konzept, welches zur Verbesserung der Injektion untersucht wurde, ist die Verwendung einer grenznahen Injektionsschicht aus organischen Molekülen mit geeigneter HOMO- / LUMO-Lage. Der Grundgedanke dahinter beruht darauf, den Elektronen eine energetische Treppe oder eine so genannte Injektionsstufe von dem Fermi-niveau des Kathodenmetalls über das LUMO der Zwischenschicht zum LUMO der organischen Transportschicht zu bauen. Durch die Einführung einer geeigneten organischen Zwischenschicht wird eine hohe Injektionsbarriere in zwei kleinere Barrieren aufgeteilt. Da dieser Prozess die Ladungsträgerinjektion in die erste und zweite organische Halbleiterschicht erfordert, wird er auch nach Arkhipov Tandeminjektion genannt und ist in Abbildung 28 schematisch dargestellt. Durch die Injektionsstufe soll die Injektionsrate in die Volumentransportschicht erhöht werden, so dass mehr Elektronen zur Rekombination zur Verfügung gestellt werden können.

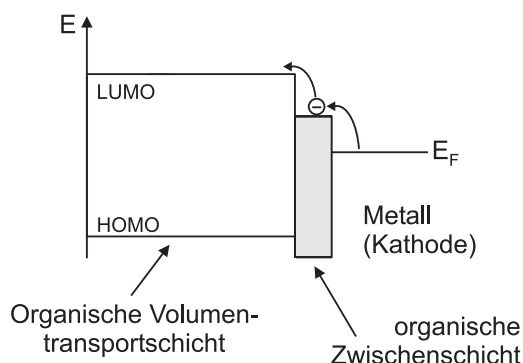


Abbildung 28: Schematische Darstellung einer Injektionsstufe auf Kathodenseite einer OLED. Hier wurde die Gültigkeit des Mott-Schottky-Modell vorausgesetzt, also eine Angleichung der Vakuumniveaus (nicht dargestellt) in allen Schichten. Durch eine organische Zwischenschicht mit energetisch niedrigerem LUMO wird den Elektronen aus der Kathode eine energetische Treppe in das LUMO der Volumentransportschicht gebaut.

Der Ansatz ist grundsätzlich attraktiv, da auf die Verwendung reaktiver Metalle als Kathoden verzichtet werden kann und stattdessen auf stabile Metalle und organische Halbleiter zurückgegriffen wird. Dennoch gibt es in der Literatur bisher keine Berichte, die die Machbarkeit der Tandeminjektion experimentell bestätigen.

8 Theoretische Beschreibung des Injektionsmodells über eine Zwischenstufe

8.1 Vorstellung des theoretischen Modells

Ein theoretisches Modell für die Tandeminjektion wurde im Jahre 2000 von Arkhipov und Bässler vorgestellt. Die Basis der Beschreibung ist die thermionische Injektion nach Richardson und Schottky [16]: In diesem Modell müssen Ladungsträger, die in einen organischen Halbleiter injiziert werden sollen, eine Potentialbarriere Δ überwinden. Die Energie zur Überwindung der Barriere wird thermisch zur Verfügung gestellt. Folglich ist die Ladungsträgerinjektion umso leichter, je niedriger die Barriere und je höher die Temperatur ist. Letzteres ist für die Praxis aber weniger relevant, da OLEDs i.A. bei Raumtemperatur (300 K) betrieben werden. Das Prinzip der Tandeminjektion ist in Abbildung 29 a skizziert.

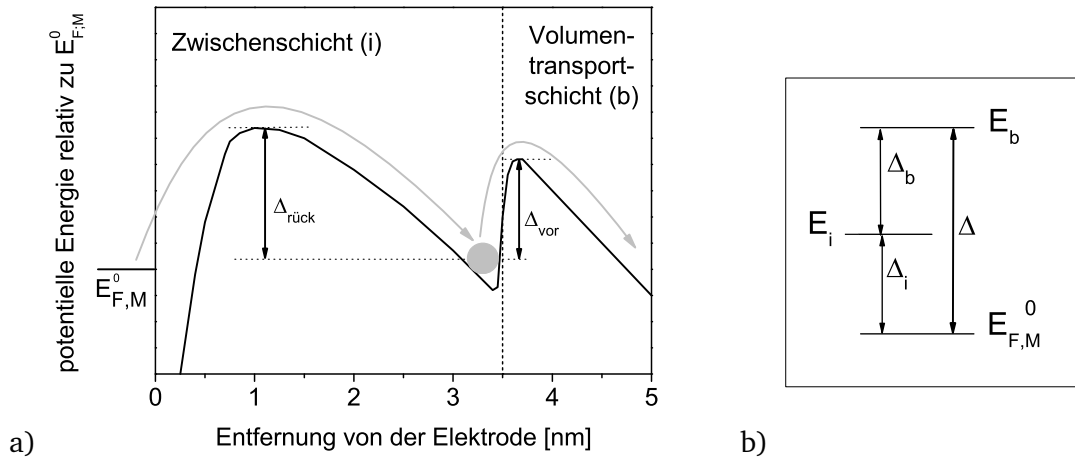


Abbildung 29.: a) Schematische Darstellung einer Injektionsstufe gemäß [85]. Die Injektion des Elektrons (grau dargestellt) erfordert genau zwei Schritte: Zunächst erfolgt der Sprung in die Zwischenschicht, gefolgt von dem Sprung in die Volumentransportschicht. Die relevanten elektronischen Zustände und Injektionsbarrieren sind in b) dargestellt. $E_{F,M}^0$ bezeichnet das Fermi-niveau der Kathode. E_i ist der LUMO-Zustand der Zwischenschicht, während E_b den LUMO-Zustand der Volumentransportschicht markiert. Δ_i und Δ_b sind die jeweils zu überwindenden Energiebarrieren. Δ ist die Energiebarriere für den Fall einer fehlenden Injektionsschicht.

Gezeigt ist die potentielle Energie eines Elektrons relativ zum Fermi-niveau des Kathodenmetalls über dem Abstand von der Elektrode (im Folgenden mit x bezeichnet). Wird eine Zwischenschicht aus einem organischen Halbleiter mit geeigneter LUMO-Lage E_i eingeführt, spaltet sich der injizierende Sprung des Elektrons aus der Kathode in den organischen Volumentransporthalbleiter in zwei Einzelsprünge auf. Der erste Sprung umfasst die Überwindung der Barriere $(E_{F,M}^0 - E_i) = \Delta_i$, welche durch das Bildladungspotential erniedrigt wurde. Letzteres ist an der Organik-Organik-Grenzfläche nicht vorhanden, so dass hier lediglich das aus dem externen elektrischen Feld resultierende Potential betrachtet wird. Um eine Rückdiffusion des in die Zwischenschicht injizierten Elektrons zur Kathode zu vermeiden, muss die effektive Barriere $\Delta_{rück}$ für den Sprung zurück in die Kathode größer sein, als die Barriere Δ_{vor} für den Sprung in die Volumentransportschicht (siehe Abbildung 29 a). Aus dieser Bedingung lässt sich eine minimale Dicke der Zwischenschicht berechnen, für die eine Rückdiffusion

unterbunden wird. Alle Ladungsträger, die die Organik-Organik-Grenzfläche dann erreichen, werden in die Volumentransportschicht injiziert.

Die in Gleichung 24 dargestellte potentielle Energie $E_{ges,i}$ in der Zwischenschicht ist eine Überlagerung aus der ursprünglichen Barriere Δ_i (erster Summand), dem Bildladungspotential (zweiter Summand) und dem Potential des externen elektrischen Feldes (dritter Summand):

$$E_{ges,i} = \Delta_i - \frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} - eFx \quad (24)$$

Diese Funktion besitzt ein Maximum im Abstand x_m von der Kathode mit einer gegenüber der anfänglichen Barriere verringerten Barrierenhöhe $\Delta_{i,m}$ (siehe Gleichungen 25). Der Bildladungseffekt wurde bereits in Kapitel 3.2.1 eingeführt und durch Abbildung 5 c veranschaulicht. $\Delta_{i,m}$ wurde in dieser Abbildung mit ϕ_B^{SE} bezeichnet.

$$x_m = \sqrt{\frac{q}{16\pi\epsilon\epsilon_0 F}} \quad \text{und} \quad \Delta_{i,m} = \Delta_i - \sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon\epsilon_0}} \quad (25)$$

Die Injektionsrate in die Zwischenschicht entspricht dem Injektionsstrom j_i , der thermisch über die durch den Schottky-Effekt verringerte Barrierenhöhe $\Delta_{i,m}$ aktiviert werden muss und eine boltzmann-artige Temperaturabhängigkeit besitzt, d.h. $j_i \propto \exp(-\Delta_{i,m}/kT)$. Weiterhin geben Arkhipov und Bässler eine Gleichung für die optimale Barriere Δ_i für den Sprung in die Zwischenschicht an (Gleichung 26a),

$$\Delta_i = \frac{1}{2} \left(\Delta + \sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon\epsilon_0}} \right) \quad \text{oder} \quad \Delta = 2\Delta_i - \sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon\epsilon_0}} \quad (26a)$$

sowie eine Gleichung für die minimale Zwischenschichtdicke l_{min} , ab der eine Rückdiffusion injizierter Elektronen in die Kathode vermieden wird (Gleichung 26b).

$$l_{min} = \frac{1}{4eF} \left(\Delta + \sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon\epsilon_0}} + \sqrt{\Delta^2 + \Delta \sqrt{\frac{e^3 F}{\pi\epsilon\epsilon_0}} - \frac{3e^3 F}{4\pi\epsilon\epsilon_0}} \right) \quad (26b)$$

Gleichung 26a verdeutlicht, dass die Höhe der ersten zu überwindenden Barriere Δ_i auch größer sein kann als die zweite Δ_b , da der Schottky-Effekt erstere ohnehin mit zunehmendem elektrischen Feld weiter erniedrigt. Alle hier betrachteten Größen sind feld- und dadurch spannungsabhängig. Damit sind beispielsweise Werte für Δ_i und l_{min} nur für eine (konstante) Spannung optimal und für die anderen Spannungen immer suboptimal.

8.2 Limitierungen des Modells

In dem Tandeminjektionsmodell wird die energetischen Barriere für den Sprung in die organische Zwischenschicht durch das Bildladungspotential proportional zu \sqrt{F} erniedrigt (siehe Gleichung 25); gleichzeitig erhöht sich die Barriere für den Rücksprung in die Kathode proportional zum elektrischen

Feld F (siehe Gleichung 24). Die Injektion ist demnach umso effizienter, je höher die angelegte Spannung ist. Um die Bauteile nicht durch elektrischen Kurzschluss zu zerstören, kann die Spannung aber nicht beliebig hoch angelegt werden.

Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Injektionsstromes von der Barrierenhöhe sind weiterhin grundsätzlich geringe Injektionsbarrieren $\Delta_{i,m}$ vorteilhaft, um hohe Injektionswahrscheinlichkeiten zu gewährleisten. Im Sinne stabiler Kathoden sollte von gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf relativ inerten Metallen wie Aluminium oder Silber als Kathodenmaterialien (Austrittsarbeiten für kontaminationsfreie Schichten $\phi_{Al}=4,3$ eV und $\phi_{Ag}=4,7$ eV) ausgegangen werden. Wird zusätzlich eine maximale Injektionsbarriere Δ von ca. 1-1,5 eV angenommen und eine in erster Näherung halbierte Barrierenhöhe für Δ_i , muss das LUMO der organischen Zwischenschicht bei 3,55-3,8 eV im Falle eines Aluminiumkontakts und bei 3,95-4,2 eV für eine Silberkathode liegen. Diese Bedingung erfordert, dass organische Materialien mit eben diesen elektronischen Zuständen verfügbar sind. In den meisten Fällen wird es aber nötig sein, organische Verbindungen dergestalt chemisch zu verändern, dass ihre Molekülorbitale bei den geeigneten Energien liegen. Aus Abbildung 30, in der die minimale Zwischenschichtdicke der organischen Injektionsschicht als Funktion des elektrischen Feldes bei verschiedenen Barrierenhöhen gezeigt ist, kann abgeleitet werden, dass l_{min} für höhere Injektionsbarrieren Δ unter der Annahme moderater Spannungen von beispielsweise 10 V zwischen ca. 10-15 nm liegen sollte.

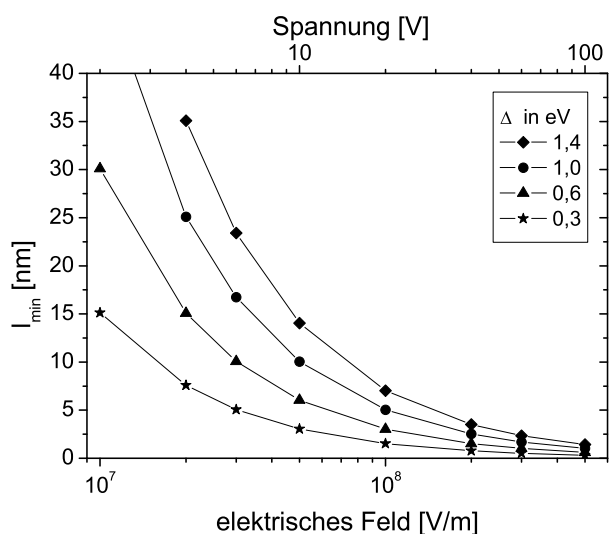


Abbildung 30: Minimale Zwischenschichtdicke der Injektionsschicht als Funktion des elektrischen Feldes bei verschiedenen Barrierenhöhen. Eine Gesamtschichtdicke von 200 nm wurde der Berechnung zugrundegelegt.

Solch eine hohe Zwischenschichtdicke erfüllt nicht mehr die Bedingung einer Injektion über *genau* zwei injizierende Einzelsprünge des Elektrons. Das System ist dann eine *Doppellage* aus zwei organischen Schichten, in welchem Ladungstransport auch in der Zwischenschicht stattfinden muss. Das Konzept der stufenweisen Injektion kann dann nicht mehr angewendet werden. Bedingt durch die Spannungsabhängigkeit sowohl der Barrierenhöhen, als auch der minimalen Schichtdicke, kann entweder Δ_i für eine bestimmte Spannung oder l_{min} optimiert werden. Einer der beiden Werte wird für die anderen Spannungen immer suboptimal bleiben.

Auch wenn organische Verbindungen mit geeigneter energetischer Lage des LUMO vorhanden wären, gibt es keine Möglichkeit, ad hoc eine Aussage über ihr Verhalten im Kontakt mit anderen organischen Halbleitern oder Metallen zu treffen. Im Allgemeinen kann nicht von der Gültigkeit der

Mott-Schottky-Regel ausgegangen werden. Für viele Materialpaarungen werden ausgeprägte Grenzflächendipole gefunden, die die Injektionsbarrieren vom Metall zum Halbleiter oder von Organik zu Organik verkleinern aber auch signifikant vergrößern können [86,87]. Da die Berechnungen im Rahmen des Arkhipov-Modells mit der Höhe der Injektionsbarrieren stehen und fallen, ist es essentiell, die tatsächlichen energetischen Verhältnisse an beiden Grenzflächen zu kennen. Dies ist in der Regel nur für wenige Materialkombinationen untersucht, so dass selbst molekulares Design der organischen Halbleiter keine Garantie dafür ist, dass die Injektion von Elektronen tatsächlich im Sinne des Injektionsstufenmodells (für eine bestimmte angelegte Spannung) gesteigert werden kann.

Abschließend sollte erwähnt werden, dass die Beschreibung der Tandeminjektion auf einem *Einelektronenbild* basiert und die Existenz einer *Injektionslimitierung* voraussetzt. Im Allgemeinen wird für Kontaktmaterialien aber genau das Gegenteil angestrebt, nämlich möglichst ohmsche Kontakte (Anreicherungskontakte), also eine gute Anpassung der LUMO- und HOMO-Zustände des organischen Halbleiters an die Austrittsarbeit der Kathode bzw. Anode. Gemäß [14] liegt die Grenze zwischen injektionslimitierter und ohmscher Ladungsträgerinjektion bei ca. 250-350 meV. Bei Unterschreitung dieser Werte, werden Elektronen aufgrund der niedrigen Injektionsbarriere in den Halbleiter geschwemmt und das Modell verliert seine Gültigkeit. Weiterhin setzt das Funktionieren der stufenweisen Injektion einen permanenten Ungleichgewichtszustand voraus, bei dem sich nie ein stationäres Gleichgewicht im System, d.h. gleiche Raten für Rückwärtssprünge zur Kathode und Vorwärtssprünge in die Volumentransportschicht, einstellt.

9 Experimente zur Injektion über eine Zwischenstufe

9.1 Gewählte Materialpaarung

Ziel der durchgeführten Experimente war, das Konzept der Tandeminjektion für Elektronen über eine organische Zwischenschicht in eine organische Transportschicht nachzuweisen. Als Kathodenmetall wurde das umweltstabile Metall Aluminium gewählt, dessen Austrittsarbeit mittels Kelvinsondenmessungen zu 3,7 eV bestimmt wurde. Als Volumentransportschicht wurde α -NPD und als Injektionsstufe Alq_3 verwendet. Um mit dieser Materialpaarung bipolare Dioden herzustellen, wurde eine PEDOT:PSS-Anode genutzt. Die ebenfalls mittels Kelvinsondenmessung ermittelte Austrittsarbeit betrug 5,6 eV. Zur Realisierung rein elektronenleitender Bauteile wurde eine 20 nm dicke Schicht des Lochblockers BCP genutzt, wodurch die Injektionsbarriere für Löcher gegenüber der Barriere zu α -NPD stark gesteigert wird. Bei der Experimenten wurde die Gesamtschichtdicke aller organischen Schichten jeweils konstant bei 200 nm gehalten. Die Dicke der Alq_3 -Zwischenschicht betrug 2 nm, um zu gewährleisten, dass die Organik-Organik-Grenzfläche mit einem Sprung erreicht werden kann. Bipolare Bauteile mit organischer Injektionsstufe hatten demnach eine α -NPD-Schichtdicke von 198 nm, die Dicke der α -NPD-Schicht in unipolaren Bauteilen mit BCP-Lochblockierschicht betrug lediglich 178 nm. Mit diesen Vorgaben stellen sich die Banddiagramme der gewählten Materialkombination wie in Abbildung 31 gezeigt dar.

Die ohne die Alq_3 -Schicht sehr hohe Injektionsbarriere für Elektronen von 1,4 eV (Abbildung 31(a)) wird durch das Einfügen der organischen Zwischenschicht ungefähr halbiert: Elektronen aus Alumi-

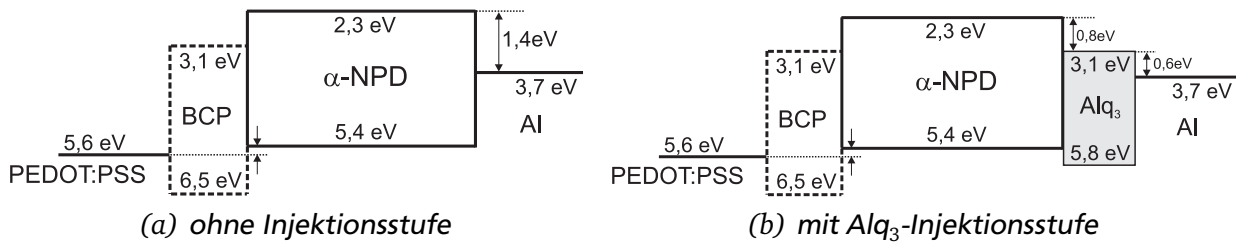


Abbildung 31.: Banddiagramme von Dioden mit der ausgewählten Materialpaarung zur Untersuchung der Tandeminjektion für Elektronen ohne (a) bzw. mit Injektionsstufe (b). Die Dicke der Schichten ist nicht maßstabsgetreu und es wurde die Gültigkeit des Mott-Schottky-Modell vorausgesetzt. Für bipolare Bauteile wurde eine PEDOT:PSS-Anode genutzt, rein elektronenleitende Dioden wurden mithilfe einer BCP-Schicht realisiert. Die energetischen Lagen der HOMO- und LUMO-Zustände entstammen [38], die Austrittsarbeiten von Al und PEDOT:PSS wurden mittels einer Kelvinsonde selbst gemessen.

um müssen zunächst die deutlich kleinere Barriere von 0,6 eV zu Alq_3 überwinden, um anschließend nach einem Sprung über eine 0,8 eV-Barriere in die Volumentransportschicht α -NPD injiziert zu werden (Abbildung 31(b)). Obwohl die experimentelle Realisierung der Tandeminjektion aufgrund der immer noch verhältnismäßig hohen Injektionsbarrieren für Elektronen in dieser organischen Materialpaarung eine Herausforderung ist, ist die Verwirklichung einer stufenweisen Injektion nicht grundsätzlich ausgeschlossen: In Versuchen mit einfachen Dioden des Aufbaus PEDOT:PSS / α -NPD / Al konnte gezeigt werden, dass die Bauteile trotz der hohen Elektroneninjektionsbarriere schwach blau lumineszierten (vgl. Anhang B), d.h. dass Elektronen injiziert worden sein müssen. Eine Verstärkung der Lumineszenz durch die Integration einer organischen Injektionsstufe könnte als erster Hinweis darauf gedeutet werden, dass die Anzahl von injizierten Elektronen gestiegen ist.

9.2 Elektrische Charakterisierung der Dioden mit einer Injektionsstufe

Abbildung 32 a veranschaulicht die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von bipolaren und rein elektronenleitenden Dioden mit und ohne eine Alq_3 -Injektionsstufe. Aufgrund der ausgeprägteren experimentellen Streuung bei diesen Versuchen, sind die mittleren Kennlinien mit den zu den Messpunkten gehörigen Fehlerbalken dargestellt.

Da α -NPD ein guter Lochleiter ist [88], wird der Gesamtstrom im Bauteil hauptsächlich von Löchern getragen. Um eine verstärkte Elektroneninjektion durch Integration einer organischen Injektionsstufe beobachten zu können, sollte der Löcherstrom vom Gesamtstrom separiert werden. Dazu wurden unipolare, rein elektronenleitende Bauteile mit einer 20 nm dicken zusätzlichen organischen Schicht aus dem Lochblocker BCP gebaut. Die erfolgreiche Blockierung der Löcher wurde durch die fehlende Elektrolumineszenz der Bauteile bestätigt (nicht gezeigt). Gemäß Abbildung 32 a sind die Elektronenstromdichten in den unipolaren Bauteilen sehr gering und liegen bei Spannungen zwischen 2 V und 10 V im Bereich von 10^{-4} - 10^{-2} mA/cm². Für die Bauteile mit einer Alq_3 -Zwischenschicht wurde eine leichte Erhöhung der Ströme gefunden, diese liegt aber im Bereich der experimentellen Streuung. Damit ist eine eindeutige Detektion eines erhöhten Injektionsstroms in den hergestellten rein elektronenleitenden Bauteilen nicht möglich. Der Nutzen einer Tandeminjektion über eine dünne Alq_3 -Schicht kann aber in bipolaren Bauteilen über eine Verstärkung der Lumineszenz als Indikator für

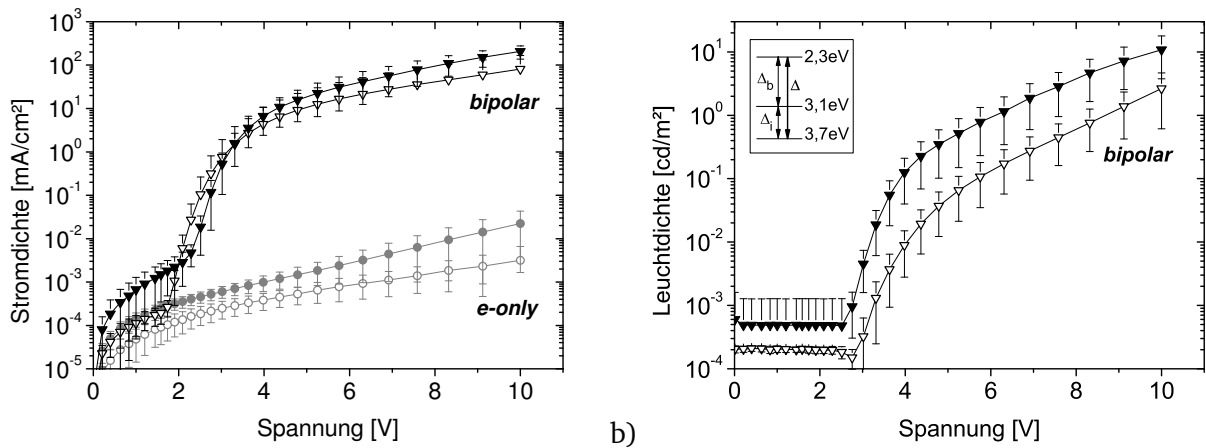


Abbildung 32.: Darstellung der Stromdichte-Spannungs- (a) und Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien (b) von bipolaren (Dreiecke) Bauteilen mit (gefüllte Symbole) und ohne (offene Symbole) eine Alq₃-Injektionsstufe, sowie der analogen Kennlinien von rein elektronenleitenden Dioden (mit e-only bezeichnet, Kreise). Der Aufbau der Bauteile lautet: PEDOT:PSS/ α -NPD/(Alq₃)/Al (bipolar) und PEDOT:PSS/BCP/ α -NPD/(Alq₃)/Al (e-only). Der Einsatz in b) illustriert die energetischen Barrieren Δ für die Elektroneninjektion in dieses Materialsystem.

eine erhöhte Injektionsrate für Elektronen nachgewiesen werden. Abbildung 32 a zufolge sind die in bipolaren Bauteilen gemessenen Stromdichten im Bereich von 2 V bis 10 V bis zu vier Größenordnungen höher als in unipolaren Bauteilen. Wieder wird eine leichte Erhöhung der Stromdichten in den Dioden mit integrierter Alq₃-Zwischenschicht gefunden, die aber erneut in der Größenordnung der experimentellen Streuung liegt. Den zugehörigen in Abbildung 32 b gezeigten Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien kann entnommen werden, dass die Bauteile mit der organischen Injektionsstufe deutlich um etwa eine halbe Größenordnung erhöhte Leuchtdichten aufweisen. Die Abweichungen in der Höhe der Dunkelströme im Spannungsbereich zwischen 0 und 3 V sind experimentell bedingt (wahrscheinlich stärkerer Einfluss von Umgebungslicht) und haben keine Bedeutung. Des Weiteren wurde festgestellt, dass sich die Farbe der Emission ändert. In Tabelle 2 sind die gemessenen CIE-Farbkoordinaten und der visuelle Farbeindruck zusammengefasst.

Tabelle 2.: CIE-Farbkoordinaten, die für die OLEDs mit und ohne Alq₃-Injektionsstufe mit einem Spotphotometer gemessen wurden.

Aufbau	x	y	visueller Farbeindruck
ohne Alq ₃	0,152 - 0,181	0,150 - 0,166	blau
mit Alq ₃	0,242 - 0,266	0,433-0,333	blau mit Gelbstich

Das Ansprechverhalten der verwendeten Photodiode (Detektor) und damit ihre Quanteneffizienz besitzt nun die in Anhang C dargestellte Wellenlängenabhängigkeit. Im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 850 nm wird Licht mit höherer Wellenlänge bei gleichem Photodiodenstrom intensitätsstärker detektiert, da die Quanteneffizienz des Detektors mit der Wellenlänge zunimmt. Da sich die Emissionswellenlänge für die Bauteile mit der dünnen Alq₃-Injektionsschicht in Richtung höherer Wellenlängen verschiebt, ist die beobachtete Erhöhung der Leuchtdichte wahrscheinlich ein Abbild der

spektralen Empfindlichkeit der Photodiode und damit *nicht* Ausdruck erhöhter Elektroneninjektion. Der positive Effekt der dünnen Alq₃-Zwischenschicht ist folglich für die verwendete Materialpaarung offenbar wenig ausgeprägt oder nicht vorhanden. Ein Mehrwert für die Elektroneninjektion konnte mit dem Konzept der Tandeminjektion deshalb nicht zufriedenstellend nachgewiesen werden.

9.3 Modellierung der gewählten Materialkombination

Um dieses Ergebnis besser verstehen zu können, wird das gewählte Materialsystem nun gemäß des von Arkhipov und Bässler entwickelten Modells für die Tandeminjektion [85] beschrieben und diskutiert. Wenn in Gleichung 24 und 26b die Parameter des gewählten Materialsystems eingesetzt werden, können der Potentialverlauf und die minimale Zwischenschichtdicke berechnet werden. Zunächst soll der Verlauf des Potentials in der Nähe der Kathode betrachtet werden, welcher in Abbildung 33 a dargestellt ist.

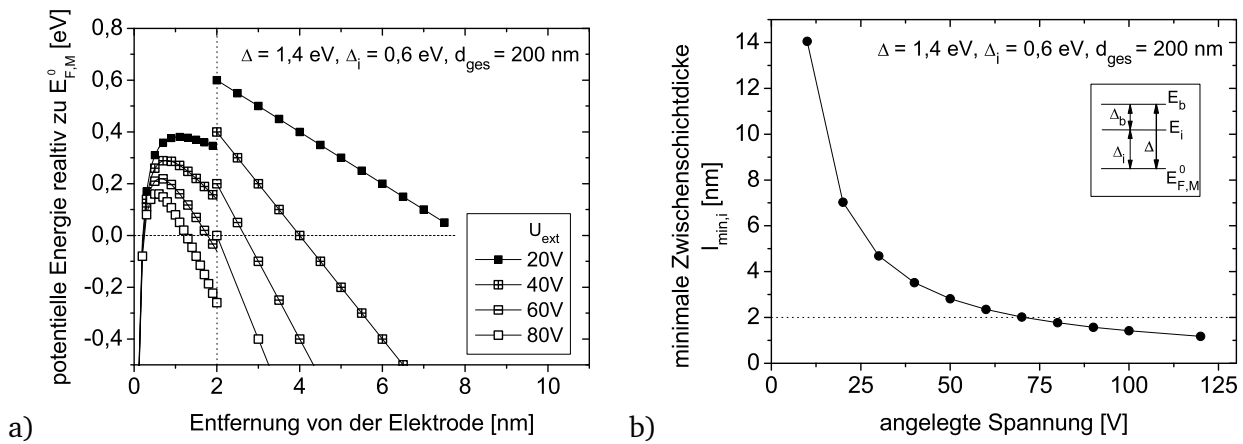


Abbildung 33.: a) Nach [85] berechneter Potentialverlauf nahe der Kathode für ein Bauteil mit einer 2 nm dünnen Alq₃-Zwischenschicht bei verschiedenen angelegten Spannungen und b) minimale Dicke der Zwischenschicht als Funktion der an das Bauteil angelegten Spannung U_{ext} . Die potentielle Energie wird relativ zum Fermi-niveau der Kathode angegeben.

Bei 20 V angelegter Spannung wurde die erste Injektionsbarriere Δ_i zwar um 1/3 gesenkt, die potentielle Energie in der Zwischenschicht bleibt aber auf einem nahezu konstanten hohen Wert, so dass eventuell injizierte Elektronen in die Kathode zurückfließen, anstatt in die Transportschicht zu gelangen. Dieser Umstand ändert sich erst ab einer angelegten Spannung von 60 V. Die Energiebarriere für den Rücksprung zur Kathode ist nun größer, als die Barriere für den Sprung in die Volumentransportschicht. Die Rückdiffusion zur Kathode wird damit unwahrscheinlich und das Elektron wird in die Transportschicht injiziert. Auch aus der Darstellung der minimalen Dicke der Zwischenschicht als Funktion der angelegten Spannung in Abbildung 33 b kann dies abgelesen werden. Für eine 2 nm dicke Zwischenschicht sind 70 V zur erfolgreichen Realisierung der Tandeminjektion nötig. Da solch eine hohe Spannung bei 200 nm dicken Bauteilen zu deren Versagen durch elektrischen Durchbruch führt ($F = 3,5 \cdot 10^8 \text{ V/m}$), kann das Funktionieren der Tandeminjektion in dem α -NPD / Alq₃ / Al-System lediglich theoretisch vorhergesagt, aber praktisch nicht gezeigt werden.

9.4 Gibt es doch Beispiele für Tandeminjektion in der Literatur?

Bei der Vorstellung des Konzeptes der Tandeminjektion wurde bereits klargestellt, dass es bisher *keine* experimentellen Beweise gibt. Dennoch werden bei Durchsicht der Literatur zu organischen Leuchtdioden *dem äußeren Anschein nach* ähnliche Ansätze für die Steigerung der Ladungsträgerinjektion gefunden. Es gibt mehrere Beispiele, in denen Injektionsschichten aus organischen Molekülen¹⁴ zur Verbesserung der Lochinjektion genutzt werden: Bereits 1996 berichteten Van Slyke, Chen und Tang, dass die Verwendung einer Kupferphthalocyaninschicht (CuPc) die Injektion von Löchern in NPB fördert, da die Injektionsbarriere durch die Zwischenschicht verringert wird [88]. Chen und Wang bestätigen dieses Ergebnis und führen noch weitere mögliche Lochinjektionsschichten aus anderen Phthalocyaninen (TiOPc, Titanylphthalocyanin) und auch Triphenylaminen (m-MTDATA, 2T-NATA) auf [89]. Während diese Materialien zur Klasse der niedermolekularen Verbindungen gehören und damit durch thermisches Verdampfen im Hochvakuum aufgebracht werden müssen, gibt es auch ein Beispiel für polymere Systeme, die eine nasschemische Prozessierung erfordern. Choulis u.a. verwendeten TFB, um eine zweistufige Lochinjektion in das Polymer PFO zu realisieren [90].

Obwohl diese Injektionsschichten einen Mehrwert für die Löcherinjektion bedingten, handelt es sich dennoch lediglich *formal* um zweistufige Injektionsprozesse! Tabelle 3 listet die Injektionsbarrieren der genannten Beispiele für organische Injektionsschichten und deren Dicke auf.

Tabelle 3.: Auflistung einiger Beispiele für scheinbare stufenweise Lochinjektion. Gezeigt sind Werte für die Tandeminjektion von a) PEDOT:PSS nach NPB über vier verschiedene organische Injektionsschichten, die zu überwindende Barrierenhöhe Δ beträgt 620 meV [89] und b) von ITO nach PFO über eine TFB-Zwischenschicht. Hier ist die zu überwindende Barrierenhöhe $\Delta=800$ meV [90].

	Injektionsschicht	Δ_i	d_i	Δ_b	$\Delta_{i,theo.}(15\text{ V})$	$d_{i,theo.}(15\text{ V})$
a	TiOPc	40 meV	55 nm	580 meV	400 meV	5 nm
	CuPc	230 meV	55 nm	390 meV	400 meV	5 nm
	2T-NATA	380 meV	55 nm	240 meV	400 meV	5 nm
	m-MTDATA	510 meV	55 nm	110 meV	400 meV	5 nm
b	TFB	300 meV	10 nm	500 meV	490 meV	6,2 nm

Es fällt auf, dass alle organischen Zwischenschichten mit verhältnismäßig hohen Schichtdicken eingesetzt werden. Die in der Tabelle unter a) zusammengefassten Injektionsschichten von Chen und Wang waren z.B. 55 nm dick. Im Sinne der von Arkhipov und Bässler beschriebenen zweistufigen Injektion erfolgt der Ladungsübertritt von der Elektrode in die Volumentransportschicht (hier NPB) in genau zwei Sprüngen. Dies kann in den vorliegenden Beispielen aufgrund der großen Schichtdicke der organischen Zwischenschichten nicht gewährleistet werden. Es handelt sich bei den angeführten Beispielen um *Doppellagensysteme*, in denen die injizierten Löcher auch zur Organik-Organik-Grenzfläche transportiert werden müssen.

Des Weiteren fällt auf, dass es für die Beispiele von Chen und Wang eine breite Streuung der Werte

¹⁴ NPB = 4,4'-Bis [N-1-naphthyl-N-phenyl-amino]biphenyl; m-MTDATA = 4,4',4"-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)triphenylamin; 2T-NATA = 4,4',4"-Tris(N-(naphth-2-yl)-N-phenyl-amino)triphenylamin; TFB = Poly(9,9-dioctyl-fluoren-co-N-(4-butylphenyl)-diphenylamin); PFO = Poly(9,9-dioctylfluoren)

für Δ_i gibt, obwohl in allen Fällen eine Erhöhung der Stromdichten gegenüber dem Referenzbauteil ohne organische Zwischenschicht gefunden wurde. Interessanterweise wird der stärkste Effekt für eine m-MTDATA-Schicht gefunden, d.h. für die höchste Injektionsbarriere Δ_i . Wird die Doppellagenstruktur dieser Systeme vernachlässigt und nur die Barrierenhöhen betrachtet, lassen sich mithilfe des Modells der Tandeminjektion optimale Werte für Δ_i und l_{min} abschätzen. In Tabelle 3 wurden diese Werte, die beispielhaft für eine angelegte Spannung von 15 V errechnet wurden, hinzugefügt. Diesen Daten zufolge sollte am ehesten die 2T-NATA-Schicht optimal sein. Mit kleiner werdender Barriere nimmt die Erhöhung der Stromdichten ab. Die Experimente bestätigen damit weder die theoretisch durch das Tandeminjektionsmodell vorhergesagten optimalen Barrierenhöhen noch die optimale Zwischenschichtdicke der Injektionsschicht.

Obwohl Chen und Wang also auch *keine* Tandeminjektion gemäß des Arkhipov-Modells experimentell gezeigt haben, macht ihre Arbeit doch auf weitere für die Injektion wichtige Aspekte aufmerksam. Die Autoren konnten durch AFM-Messungen nachweisen, dass die Rauigkeit der organischen Zwischenschicht eine wichtige Rolle bei der Lochinjektion spielt: So verfünffacht sich die mittlere Rauigkeit der organischen Injektionsschichten in der Reihenfolge m-MTDATA (5Å), 2T-NATA, CuPc und TiOPc (25Å), was exakt der Reihenfolge der Steigerung der Stromdichten entspricht. Parameter wie die Filmbildungseigenschaften und Schichtrauigkeiten sind folglich wichtig, werden in dem Modell der Tandeminjektion allerdings nicht erfasst.

10 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Tandeminjektion von Elektronen

Mit den vorliegenden Experimenten konnte das Ziel des Nachweises einer Tandeminjektion für Elektronen nicht erreicht werden. Obwohl die anfängliche Barrierenhöhe durch Einführung einer organischen Zwischenschicht etwa halbiert wurde, ist es nicht gelungen, eine ausgeprägte Erhöhung der Zahl der injizierten Elektronen zu gewährleisten und in Form einer stark gesteigerten Lumineszenz nachzuweisen. Gerade wenn umweltstabile Kathodenmetalle wie Aluminium und Silber verwendet werden, ist die Injektionsbarriere (ohne Zwischenschicht) zu vielen organischen Halbleitern groß (1-2 eV), da die Austrittsarbeiten dieser Metalle vergleichsweise hoch sind. Eine echte Konkurrenz des zweistufigen Injektionsmodells zu aufgrund einer niedrigen Austrittsarbeit gut injizierenden, aber auch sehr oxidationsanfälligen Alkali- oder Erdalkalimetallkathoden oder gegenüber Umgebungsbedingungen stabileren Metallhalogenid / Al-Kombinationskathoden scheint also im Sinne der Injektionsverbesserung unwahrscheinlich zu sein. Auch sollte eine neue Kathode möglichst universell für verschiedene Bauteilarchitekturen und organische Funktionsschichten einsetzbar sein, was für die Tandeminjektion per se ausgeschlossen ist. Für jede Metall-Volumentransportmaterial-Paarung muss eine geeignete organische Injektionsschicht gefunden werden.

Darüber hinaus konnte im vorigen Kapitel gezeigt werden, dass weitere (nicht energetische) Parameter, die das Modell von Arkhipov und Bässler nicht erfasst, für das Funktionieren von Ladungsträgerinjektion bedeutsam sind: Nicht nur eine energetische Anpassung der beteiligten Materialien ist erforderlich, was die Kenntnis eventuell vorhandener Grenzflächendipole voraussetzt, sondern auch gleichzeitig gute Schichtbildungseigenschaften und geringe Schichtrauigkeiten. Gerade bei dünnen Zwischenschichten muss auch die Kontinuität der Schicht gewährleistet sein.

Teil III.

Die Li_3PO_4 / Al-Kathode

In der Literatur wurden bisher verschiedene Ideen zur leistungsfähigen Injektion von Elektronen in OLED-Anwendungen verwirklicht. Grundgedanke war jeweils die Realisierung effizienter Ladungsträgerinjektion bei Verwendung stabiler Materialien oder Materialpaarungen. Grundsätzlich lassen sich die Ansätze für stabile Kathoden in zwei Kategorien einteilen: (1) Die Nutzung hochdotierter Elektronentransportschichten in Verbindung mit einer stabilen Aluminiumkathode, z.B. BCP dotiert mit Cs_2CO_3 , [91–95] und (2) die Verwendung einer Zwischenschicht in Kombination mit einer stabilen, metallischen Deckschicht. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf Ansatz 2, dessen Konzepte im Folgenden näher vorgestellt werden sollen.

Diverse organische Moleküle mit chemisch aktiven Kopfgruppen sind dafür bekannt, an metallische Schichten in geordneten und dicht gepackten Strukturen zu chemisorbieren. Gut untersucht sind hier vor allem Thiole auf Gold- oder Silberoberflächen [96–102]. Diese so genannten selbstorganisierenden Monolagen (*engl.* self-assembled monolayers, SAMs) modifizieren die Austrittsarbeit des Metalls um mehrere 100 meV, wobei eine Erhöhung oder Erniedrigung herbeigeführt werden kann. Die Änderung der Austrittsarbeit ist bestimmt durch die Richtung der Dipolmomente der selbstorganisierten Moleküle relativ zur Metalloberfläche. Die Grenzflächenmodifikation mit selbstorganisierenden Monolagen ist eine einfache Methode, die Austrittsarbeit des gleichen Metalles gezielt einstellen zu können und damit beispielsweise Elektroneninjektion aus Metallen mit hoher Austrittsarbeit zu erlauben. Die Verwendung hochreaktiver Alkali- oder Erdalkalimetalle als Kathode kann somit vermieden werden und ein Ausweichen auf edle, unreaktive Elektroden wird ermöglicht. Da SAMs durch Tauchbeschichten oder durch Adsorption aus der Gasphase hergestellt werden müssen, ist die Prozessierung nur unzureichend an Vakuumbeschichtungsprozesse angepasst, wie sie bei der Herstellung von Leuchtdioden aus Kleinen Molekülen vorkommen. Hier sind nasschemische Prozessschritte oder i.a. zeitintensive Adsorptionsprozesse unerwünscht.

Eine zweite Klasse verwendeter Zwischenschichten sind Polymere wie Polymethylmethacrylat (PMMA) [103, 104], Polystyrol (PS) [103] oder Polyethylenoxid (PEO) [103]. Diese chemischen Verbindungen werden aus der Lösung aufgeschleudert. Die notwendige nasschemische Prozessierung ist zwar für polymere Leuchtdioden gut geeignet, mit thermischem Vakuumverdampfen, wie bereits für

SAMs erwähnt, aber inkompatibel. Demgegenüber wurde von Guo et al. das verdampfbare organische Polymer Polyethylenglykoldimethylether (PEGDE) [105] als Zwischenschicht verwendet. Weitere Vertreter dünner Zwischenschichten, die über thermisches Verdampfen aufgebracht werden können, sind Metalloxidschichten aus Li_2O [106], MgO [107, 108], Al_2O_3 [109, 110], Cs_2O [106] und Li_2CO_3 [111].

Das derzeitig vielfach verwendete Standardsystem für Kathoden in OLEDs ist das Alkalihalogenid LiF , das mit einer Al-Deckschicht als LiF/Al -Kathode [107] verwendet wird. Obwohl LiF als sub-Nanometer dünne Zwischenschicht zwischen organischem Halbleiter und Aluminiumschicht eingebracht wird, hebt es sich von allen bisher erwähnten Zwischenschichten ab, da es sofort mit Aluminium reagiert. Metallisches Lithium wird freigesetzt, das die Organik n-dotiert [112, 113]. Die Idee, ein Metallsalz als dünne Zwischenschicht in Verbindung mit einer Aluminiumdeckschicht zu verwenden, wurde im Rahmen dieser Arbeit weitergeführt: Die getestete Substanz Lithiumphosphat (Li_3PO_4) wurde aus der Vielfalt der Lithiumverbindungen ausgewählt, da das Salz zum einen deutlich weniger hygroskopisch ist als LiF [56] und zum anderen einen ähnlichen Schmelzpunkt [114] wie LiF besitzt, was eine thermische Verdampfbarkeit nahe legte. Die ersten Experimente bestätigten, dass sich Li_3PO_4 generell thermisch verdampfen lässt.

Gemäß ihrer Funktion können einige der Zwischenschichten in die Gruppen der polaren, reaktiven und unreaktiven Zwischenschichten eingeteilt werden: Aufgrund des inhärenten Dipolmoments der Moleküle und deren dichter molekularer Packung auf der Metalloberfläche bilden selbstorganisierte Monolagen *polare Zwischenschichten*. Ungeachtet des auch im Falle von LiF vorhandenen Dipolmoments, werden LiF -Zwischenschichten aufgrund der chemischen Reaktion mit Aluminium als *reaktive Zwischenschicht* eingestuft. Diese Benennung zollt vor allem dem Herstellungsweg Rechnung (aufeinanderfolgendes Aufdampfen zweier Schichten) und ist nur formal richtig. Bedingt durch die chemische Reaktion liegt eigentlich keine echte Doppelschicht mehr vor. Die allgemein übliche Schreibweise LiF/Al wird dennoch auch in der vorliegenden Arbeit beibehalten. Polymere und Oxide bilden *unreaktive Zwischenschichten*. Aufgrund ihres elektrisch isolierenden Charakters sind es Dielektrika mit gegenüber dem organischen Halbleiter verschiedener Dielektrizitätskonstante. Dennoch kann ihre Funktion in Dioden nicht als dielektrische Zwischenschicht beschrieben werden: Um einen erhöhten Potentialabfall über eine dielektrische Zwischenschicht zu verursachen, müsste die Dielektrizitätskonstante der Zwischenschicht kleiner sein als die dielektrische Konstante der organischen Funktionschicht¹⁵ ($\epsilon_r \sim 3$). Diese Bedingung wird in den vorliegenden Beispielen nicht erfüllt; die polymeren Zwischenschichten weisen ähnliche Dielektrizitätskonstanten bzw. die oxidischen Zwischenschichten deutlich höhere dielektrische Konstanten wie die Organikschicht auf [56].

Im ersten Teil dieses Kapitels soll zunächst phänomenologisch gezeigt werden, dass eine $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Al}$ -Kathode als effizienter elektroneninjizierender Kontakt in OLEDs verwendet werden kann. In den nächsten Abschnitten werden dann Ergebnisse vorgestellt, welche die Funktionsweise dieser Kathode beleuchten. Abschließend wird ein Modell vorgeschlagen, auf Grundlage dessen die Elektroneninjektion aus $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Al}$ erklärt werden kann und die Li_3PO_4 -Zwischenschicht wird, wie es hier für literaturbekannte Verbindungen vorgenommen wurde, in eine der genannten Gruppen klassifiziert.

¹⁵ Eine genauere Erläuterung dieses Sachverhalts findet sich in Kapitel 12.1.

11 Phänomenologische Betrachtung bipolarer Bauteile

Um grundsätzlich zu testen, ob sich eine dünne Li_3PO_4 -Schicht in Kombination mit einer Aluminiumdeckschicht als elektroneninjizierender Kontakt eignet, wurden zunächst einfache Leuchtdioden mit einem doppelschichtigen Aufbau der organischen Funktionsschichten gebaut. Eine lochleitende α -NPD-Schicht und eine elektronenleitende und lichtemittierende Alq_3 -Schicht wurden zwischen eine PEDOT:PSS-Anode und verschiedene Kathoden eingeführt. Als Referenzkathode diente das System LiF / Al , mit dem die neue Kathode $\text{Li}_3\text{PO}_4 / \text{Al}$ konkurrieren muss. Um den für die Elektroneninjektion positiven Effekt der Zwischenschichten verdeutlichen zu können, wurden auch Vergleichsbauteile mit reiner Al-Kathode hergestellt. Der Aufbau der Bauteile ist in Abbildung 34 a dargestellt, wobei die Vergrößerung des kathodennahen Bereiches beispielhaft die $\text{Li}_3\text{PO}_4 / \text{Al}$ -Kathode illustriert. Die Dicke der LiF - und Li_3PO_4 -Schichten betrug 7\AA in Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten optimalen Schichtdicken für LiF [107, 113, 115]. Wie sich später herausstellen sollte, ist diese Schichtdicke auch für Li_3PO_4 ideal, wie in Abschnitt 12.1 beschrieben werden wird.

In Abbildung 34 b sind die gemessenen Stromdichte-Spannungs- und Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die Verwendung einer LiF - oder Li_3PO_4 -Schicht in Kombination mit Al die Stromdichten und Leuchtdichten um etwa zwei Größenordnungen bei 10 V ansteigen.

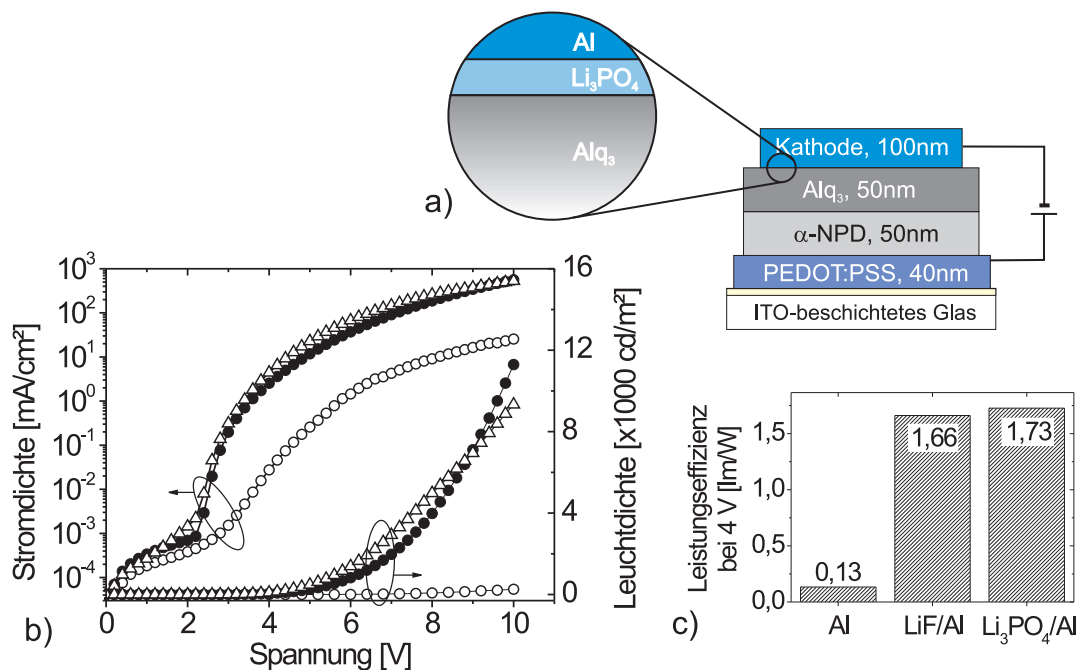


Abbildung 34.: In a) ist schematisch der Aufbau der Bauteile gezeigt, wobei die Vergrößerung des kathodennahen Bereiches beispielhaft eine $\text{Li}_3\text{PO}_4 / \text{Al}$ -Kathode illustriert. b) Stromdichte-Spannungs- und Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien von Leuchtdioden mit Standardaufbau der organischen Funktionsschichten und drei verschiedenen Kathoden: Al (\circ), LiF / Al (\bullet) und $\text{Li}_3\text{PO}_4 / \text{Al}$ (Δ). Die Schichtdicke der LiF - und Li_3PO_4 -Schichten beträgt jeweils 7\AA . Das Diagramm in c) vergleicht die Leistungseffizienzen der Bauteile, die bei 4 V berechnet wurden.

Wie Abbildung 34 c entnommen werden kann, steigt die Leistungseffizienz bei 4 V von 0,13 lm/W für das Bauteil mit Al-Kathode auf 1,66 lm/W bzw. 1,73 lm/W für die OLEDs mit LiF / Al - bzw. $\text{Li}_3\text{PO}_4 / \text{Al}$ -

Kathode an. Die Extraktion der Leistungseffizienz bei 4 V wurde beispielhaft gewählt, da hier der Einfluss von Leckströmen, die bei kleinen Spannungen ($U < 2,5$ V) die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien bestimmen [116, 117], vernachlässigt werden kann und hier auch annähernd das Maximum der Leistungseffizienzen der Bauteile mit LiF / Al- und Li_3PO_4 / Al-Elektroden liegt. Da der Aufbau der Bauteile bis auf die Variation der Kathode in den drei Versuchen der Gleiche war, muss die Einführung der dünnen Metallsalzsichten der Grund für die Verbesserung der OLED-Leistungscharakteristika sein. Das Banddiagramm der OLEDs ist in Anhang D dargestellt, anhand dessen das Funktionsprinzip dieser Bauteile erläutert werden kann: Bei organischen Leuchtdioden mit Doppellagenstruktur der organischen Funktionsschichten werden Löcher und Elektronen jeweils in eine der beiden Halbleiterschichten injiziert und dort in Richtung der Organik-Organik-Grenzfläche transportiert. Hier existiert für beide Ladungsträgerarten eine energetische Barriere für die Injektion in die jeweils andere organische Schicht. Aus diesem Grund akkumulieren an der Organik-Organik-Grenzfläche auf Seiten der α -NPD-Schicht Löcher und auf Alq_3 -Seite Elektronen. Als Folge ist die Rekombinationszone in diesen Bauteilen an der Grenzfläche lokalisiert, wobei die Lumineszenz in der Alq_3 -Schicht erfolgt.

Erwartungsgemäß zeigt das Bauteil mit der reinen Al-Kathode die niedrigste Lumineszenz, da die Injektionsbarriere für Elektronen (Energiedifferenz zwischen dem LUMO von Alq_3 (3,1 eV [86]) und dem Fermi-niveau des Al (Austrittsarbeit 3,7 eV) relativ hoch ist. Für die LiF / Al-Kathode wurde von Brown et al. [66] eine Austrittsarbeit von 2,89 eV veröffentlicht, so dass eine gute Anpassung an das LUMO des Halbleiters vorliegt. Wegen der geringen Injektionsbarriere werden folglich leicht Elektronen injiziert, so dass die Ladungsträgerbalance zwischen Löchern und Elektronen in der OLED verbessert wird und dadurch die Effizienz steigt. Die Messergebnisse zeigen, dass die Einführung einer dünnen Li_3PO_4 -Schicht zwischen den organischen Halbleiter und die Aluminiumdeckschicht die Elektroneninjektion in ähnlicher Weise verbessern kann, wie es das etablierte Kathodensystem LiF / Al vermag.

Nachdem festgestellt wurde, dass eine Li_3PO_4 / Al-Kathode die Injektion von Elektronen ermöglicht, wurden die Bauteile mit Zwischenschichten Lebensdaueruntersuchungen unterzogen. Dazu wurden die OLEDs bei einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm^2 betrieben, während die Lumineszenz und die zur Aufrechterhaltung der konstanten Stromdichte benötigte Spannung aufgezeichnet wurden. Die Anfangsleuchtdichten betrugen für das Bauteil mit Li_3PO_4 / Al-Kontakt 200 cd/m^2 und für das Referenzbauteil mit LiF / Al-Kathode 250 cd/m^2 . Die Auftragung der zeitlichen Entwicklung der Lumineszenz ist in Abbildung 35 dargestellt. Während die Lumineszenz für das Bauteil mit LiF-Zwischenschicht nach 150 h auf die Hälfte abgefallen ist, dauert es 330 h, bis dieser Zustand für das Bauteil mit Li_3PO_4 -Zwischenschicht erreicht ist. Folglich ist die Lebensdauer der Leuchtdioden mit Li_3PO_4 / Al-Kathode etwa doppelt so lang wie jene der Dioden mit LiF / Al-Kontakt, was möglicherweise mit der geringeren Hygroskopie des Li_3PO_4 gegenüber LiF zusammenhängt. Die neue Kathode erlaubt also nicht nur eine effiziente Injektion von Elektronen, sondern ist auch hinsichtlich der Bauteillebensdauern mit dem aktuellen Kathodensystem LiF / Al mehr als konkurrenzfähig.

Bisher sind Bauteile betrachtet worden, die aus kleinen Molekülen als Funktionsschichten bestanden. Um das universelle Funktionieren der Li_3PO_4 / Al-Kathode in OLEDs zu testen, wurden auch einfache polymere Leuchtdioden mit SY-PPV hergestellt (siehe Abbildung 36 a). In diesen Bauteilen werden Löcher und Elektronen in die gleiche organische Funktionsschicht injiziert. Da in PPVs im Allgemei-

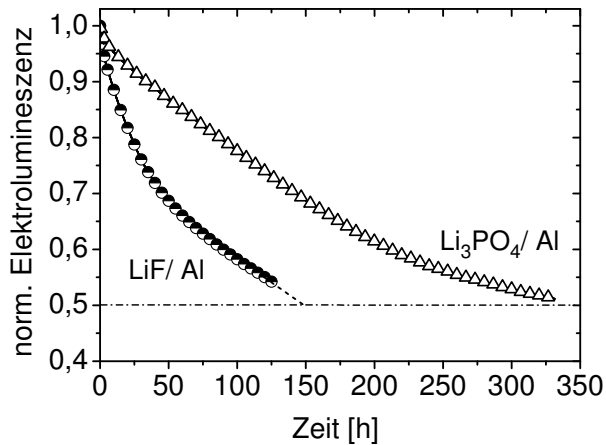


Abbildung 35: Vergleich der Lebensdauerdaten der Dioden mit dem in Abbildung 34b gezeigten Aufbau und LiF/Al- bzw. $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Al}$ -Kathoden. Die Daten wurden während des Betriebs der Bauteile bei einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm^2 aufgezeichnet.

nen die Lochbeweglichkeit um Größenordnungen höher ist als die Elektronenbeweglichkeit [26], ist der Ladungstransport stark unausgeglichen und die injizierten Elektronen bleiben in der Nähe der Kathode lokalisiert (siehe Anhang D). Die Rekombinationszone befindet sich demnach in Kathoden-nähe.

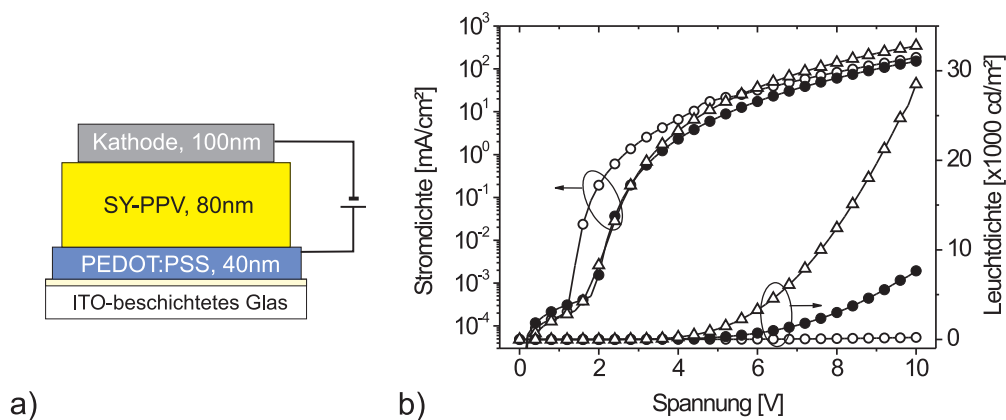


Abbildung 36.: a) Aufbau der auf SY-PPV-basierten, polymeren Leuchtdioden. b) Stromdichte-Spannungs- und Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien der polymeren Leuchtdioden mit drei verschiedenen Kathoden: Al (\circ), LiF/Al (\bullet) und $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Al}$ (Δ). Die Schichtdicke der LiF- und Li_3PO_4 -Schichten beträgt jeweils 7\AA .

Gemäß den in Abbildung 36 b gezeigten Charakteristika ändern sich in den polymeren Leuchtdioden die Stromdichten nur wenig bei Variation der Kathoden. Die Leuchtdichten verbessern sich dem gegenüber aber sehr stark, sobald eine LiF/Al- bzw. $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Al}$ -Elektrode verwendet werden. Durch die Verwendung einer LiF/Al-Kathode wird eine Steigerung der Leuchtdichte um einen Faktor 33 gegenüber OLEDs mit reinem Al-Kontakt beobachtet. Mithilfe einer $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Al}$ -Kathode kann sogar eine Steigerung um einen Faktor 125 erreicht werden. Die Folge einer erhöhten Lumineszenz bei nahezu gleichen Stromdichten ist eine Verbesserung der Bauteileffizienz (siehe Gleichung 23). Dieser Effekt kann nicht durch eine verbesserte Ladungsträgerbalance erklärt werden. Wahrscheinlicher ist, dass sich die Rekombinationszone durch die eingeführten Zwischenschichten örtlich weiter von der Aluminiumschicht entfernt befindet und damit strahlungslose Exzitonrekombination an der Metallschicht (Lumineszenzquenching) unterbindet. Ebenso könnte eine durch akkumulierte Löcher bedingte Überhöhung des elektrischen Feldes eine Injektion von Elektronen begünstigen.

Sowohl bei der Untersuchung von auf Kleinen Molekülen basierten OLEDs als auch bei der Betrachtung von polymeren Leuchtdioden konnte gezeigt werden, dass eine Li_3PO_4 / Al-Kathode als elektronenliefernder Kontakt verwendet werden kann. Hieraus kann schon gefolgert werden, dass das Funktionsprinzip dieser Kathode nicht vorrangig auf Wechselwirkungen mit dem organischen Halbleiter beruht, sondern möglicherweise eine der Materialkombination Li_3PO_4 mit Aluminium inhärente Eigenschaft ist.

12 Untersuchungen zur Wirkungsweise der Li_3PO_4 / Al-Kathode anhand von Diodenstrukturen

Nachdem die prinzipielle Funktionsfähigkeit der Li_3PO_4 / Al-Kathode gezeigt werden konnte, sollen nun in den nächsten Kapiteln Untersuchungen über die zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen und die Wirkungsweise der neuen Kathode vorgestellt werden. Kapitel 12 behandelt dabei Ergebnisse, die anhand von Diodenstrukturen erhalten wurden.

12.1 Einfluss von Löchern auf die Elektroneninjektion und Rolle der Depositionsreihenfolge

Generell ist es vorstellbar, dass von der Anode injizierte Löcher die organischen Funktionsschichten ohne zu rekombinieren durchlaufen und sich an der Li_3PO_4 / Organik-Grenzfläche aufstauen. Diese Ladungsanhäufung könnte zu einem hohen elektrischen Feld nahe der Aluminiumdeckschicht führen und damit in einem starken Potentialabfall über der Li_3PO_4 -Schicht resultieren, der die Injektion von Elektronen begünstigt. Um den Einfluss von Löchern auf die Elektroneninjektion zu untersuchen, wurden rein elektronenleitende (*engl.* electron-only) Bauteile hergestellt. Diese bestanden aus einem lochblockierenden Calciumkontakt (60 nm), einer Einzelschicht des Elektronenleiters Alq_3 [118] (200 nm) und einer Li_3PO_4 / Al-Kathode (7\AA / 100 nm). Zum Vergleich wurden Referenzbauteile mit reinem Al-Kontakt bzw. mit einer LiF / Al-Kathode angefertigt. In allen Bauteilen kann die Injektion von Löchern unterbunden werden, da die Austrittsarbeit des Calciums mit 3,2 eV (vgl. Kapitel 4.1) energetisch eher an das LUMO des Alq_3 (3,1 eV [86]) angepasst ist als an das HOMO (5,8 eV [38, 60, 119]). Deshalb ist die Injektionsbarriere für Löcher mit 2,6 eV zu groß, um überwunden werden zu können.

In Abbildung 37 sind im rechten Graphen die gemessenen Stromdichte-Spannungs-Kennlinien aufgetragen. Der rein elektronenleitende Charakter wurde durch die fehlende Lumineszenz der Bauteile während des Betriebs bestätigt. Wird an die obere (also die zuletzt aufgedampfte) Elektrode der Minuspol einer Spannungsquelle angeschlossen und der Strom durch die Diode gemessen, so erhöhen sich die Stromdichten signifikant um etwa zwei Größenordnungen, sobald eine dünne LiF - oder Li_3PO_4 -Schicht zwischen dem Halbleiter und der Aluminiumdeckschicht eingeführt wird. Es konnte also gezeigt werden, dass beide Zwischenschichten tatsächlich die Injektion von Elektronen fördern und dass dies unabhängig von der Anwesenheit von Löchern an der Li_3PO_4 / Organik-Grenzfläche passieren kann. Wird der Nutzen der beiden Zwischenschichten miteinander verglichen, so liefern die Bauteile mit Li_3PO_4 / Al-Elektrode ähnliche Ergebnisse wie jene mit dem LiF / Al-Standardsystem. Der geringe Unterschied in den Stromdichten ist auf präparativ bedingte Streuung zurückzuführen.

Anhand dieses Experimentes kann ein prinzipieller Einfluss von Löchern auf die Elektroneninjektion nicht vollständig ausgeschlossen werden. Es konnte gezeigt werden, dass die in rein elektronenleitenden Bauteilen beobachtete Erhöhung der Elektroneninjektion sehr ausgeprägt ist. Für den Fall, dass es in bipolaren Bauteilen einen Löcherbeitrag zur Elektroneninjektion gibt, liefert dieser lediglich einen kleinen *zusätzlichen* Beitrag zu dem Hauptmechanismus.

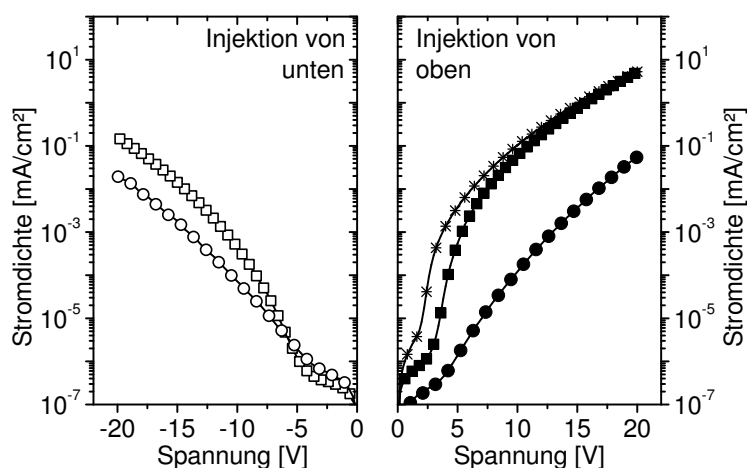


Abbildung 37: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von rein elektronenleitenden Bauteilen mit einem regulären bzw. inversen Aufbau. Links, Injektion aus dem unteren Kontakt (nahe am Glassubstrat): $X/\text{Alq}_3/\text{Ca}/\text{Al}$ mit $X = \text{Al}$ (\circ) und $\text{Al}/\text{Li}_3\text{PO}_4$ (\square). Rechts, Injektion aus der oberen Elektrode: $\text{Ca}/\text{Alq}_3/\text{Y}$ mit $Y = \text{Al}$ (\bullet), LiF/Al ($*$) und $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Al}$ (\blacksquare). Die Schichtdicke der LiF - und Li_3PO_4 -Schichten beträgt je 7\AA .

Bisher wurden alle beschriebenen Experimente in konventioneller Diodenstruktur durchgeführt, d.h. der elektroneninjizierende Kontakt ist die obere Elektrode, die als letzte Schicht aufgedampft wurde. Diese Bauteilarchitektur wird in den meisten Fällen bei der OLED-Herstellung genutzt [5, 9, 120–122], so dass OLEDs typischerweise nach unten durch das Substrat emittieren. Dennoch kann es nützlich sein, die Bauteilstruktur zu invertieren, wenn z.B. nach oben emittierende Leuchtdioden auf undurchsichtigen Metallsubstraten hergestellt [123] oder Emissionsverluste durch Substratmoden vermieden werden sollen [124].

Mithilfe der electron-only-Bauteilgeometrie wurde in einer zweiten Serie von Experimenten untersucht, inwieweit sich die Depositionsreihenfolge der Al- und Li_3PO_4 -Schicht auf die Leistungsmerkmale der Dioden auswirkt. Der Aufbau der Bauteile wurde invertiert, indem Aluminium als erste Schicht auf das Glassubstrat gedampft wurde, gefolgt von der dünnen Li_3PO_4 -Schicht, dem organischen Halbleiter und einem Ca/Al -Kontakt als Gegenelektrode. Die an diesen Bauteilen gemessenen Stromdichte-Spannungs-Kennlinien sind im linken Graphen in Abbildung 37 gezeigt. Auch bei invertierter Bauteilarchitektur kann eine merkliche Verbesserung der Stromdichten beobachtet werden, wenn die Elektroneninjektion von der unteren Elektrode aus erfolgt, also an die untere Elektrode der negative Spannungspol angelegt wird. Die Stromsteigerung beträgt etwa eine Größenordnung bei -10 V bei Verwendung einer 7\AA dicken Li_3PO_4 -Schicht auf einer Aluminiumschicht. Der Vergleich mit den Dioden mit dem $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Al}$ -Kontakt zeigt allerdings, dass letztere offensichtlich effizienter Elektronen injizieren kann als ein $\text{Al}/\text{Li}_3\text{PO}_4$ -Kontakt. Das gleiche Verhalten wurde bereits von Heil et al. für das LiF/Al -System beobachtet [112]: In dieser Arbeit konnte nachgewiesen werden, dass LiF mit einem reaktiven Metall wie Al reagiert und Li freisetzt, das die Randschicht des organischen Halbleiters Alq_3 n-dotiert. Da das Verhalten des $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Al}$ -Systems sehr ähnlich zu jenem der LiF/Al -Schichtfolge ist, könnte dies als Hinweis auf eine mögliche chemische Reaktion zwischen dem Halb-

leiter und Li_3PO_4 bzw. Al und Li_3PO_4 gewertet werden. Den tatsächlichen Beweis für diese Hypothese werden weitere Experimente liefern, die in Kapitel 13 diskutiert werden.

Die rein elektronenleitende Bauteilgeometrie mit einer Li_3PO_4 / Al-Schichtfolge als obere Elektrode wurde außerdem dazu genutzt, die optimale Schichtdicke der Li_3PO_4 -Schicht zu ermitteln. Dazu wurden in einer Serie von Experimenten Bauteile mit einer 0 bis 4 nm dicken Li_3PO_4 -Zwischenschicht hergestellt, während die Dicken des Halbleiters und der Metallschichten unverändert beibehalten wurden. Um den Einfluss der Dicke der Li_3PO_4 -Schicht auf die Höhe der Elektronenströme zu evaluieren, wurden aus den Stromdichte-Spannungs-Kennlinien die Stromdichten bei 20 V extrahiert und in Abbildung 38 gegen die Li_3PO_4 -Dicke aufgetragen. Für eine wachsende Zwischenschichtdicke kleiner als 1 nm konnten die Stromdichte der Bauteile merklich gesteigert werden, während sie für Schichtdicken größer als 1 nm abnehmen. Für die Diode mit 4 nm dicker Li_3PO_4 -Schicht sind die Ströme genauso niedrig, wie für das Bauteil ohne Zwischenschicht. Das exponentielle Abfallen des Stromes (ab 1 nm Schichtdicke) mit steigender Zwischenschichtdicke deutet auf einen Tunnelmechanismus für die Elektroneninjektion hin: Für Tunnelprozesse sinkt die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell mit der Dicke der isolierenden Zwischenschicht und mit der Wurzel der zu überwindenden effektiven Energiebarriere [16]. In der einfachlogarithmischen Darstellung in Abbildung 38 ist dies durch die gestrichelte, abfallende Linie angedeutet. Typische Schichtdicken, die noch durchtunnelt werden können, liegen zwischen 0 und 5 nm [16–20]. Dabei treten je nach Dicke der Isolatorschicht direktes Tunneln über die gesamte Zwischenschichtdicke oder Fowler-Nordheim-Tunneln durch eine dreiecksförmige Barriere und nur einen Teil der Zwischenschicht auf [16]. Entgegen der Vorraussage eines Tunnelprozesses wird für eine Li_3PO_4 -Schichtdicke zwischen 5 und 7\AA ein Maximum der Elektronenströme erreicht. Diese Werte decken sich mit dem Optimum für die LiF-Schichtdicke im LiF / Al-Kathodensystem [107, 112, 113, 118].

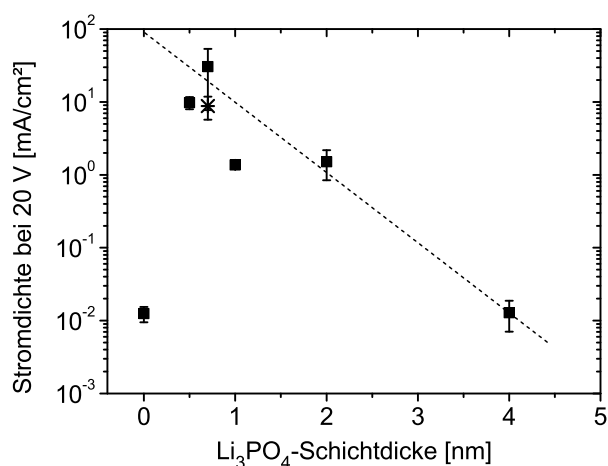


Abbildung 38: Bei 20 V angelegter Spannung ermittelte Stromdichten von rein elektronenleitenden Bauteilen als Funktion der Li_3PO_4 -Zwischenschichtdicke. Der Bauteilaufbau ist: $\text{Ca}/\text{Alq}_3/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Al}$. Zum Vergleich ist die entsprechende Stromdichte einer Diode mit einer 7\AA dünnen LiF-Zwischenschicht dem Graphen hinzugefügt (sternförmiger Punkt). Durch die gestrichelte Linie soll der erwartete Verlauf der Stromdichten bei einem Tunnelmechanismus veranschaulicht werden.

Neben diesen experimentell ermittelten Ergebnissen wurde auch der Spannungsabfall in der Organik- und Li_3PO_4 -Schicht unter rein elektrostatischen Bedingungen, d.h. wenn keine oder nur wenige Ladungsträger injiziert wurden, theoretisch abgeschätzt. Dadurch sollte evaluiert werden, inwieweit sich die Dielektrizitätszahlen $\epsilon_{r,i}$ der unterschiedlichen Schichten i auf den Spannungsabfall in den Schichten auswirken. Aus der klassischen Elektrostatik ist bekannt, dass die dielektrische Verschiebung D an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien unterschiedlicher Dielektrizitätskonstante kon-

tinuierlich ist, wenn keine Ladungen angehäuft werden [125]. Für den vorliegenden Fall gilt somit Gleichung 27:

$$\epsilon_{r,Alq_3} \cdot E_{Alq_3} = \epsilon_{r,Li_3PO_4} \cdot E_{Li_3PO_4} \quad (27)$$

E stellt das elektrische Feld dar. Die Dielektrizitätskonstante von Alq_3 beträgt 3 [126], jene von Li_3PO_4 wurde aus Kapazitätsmessungen an MIS-Dioden berechnet und ist 5,6 [127]. Da es sich im vorliegenden Diodensystem um rein elektroneninjizierende Kontakte handelte und eine Lochinjektion ausgeschlossen wurde, kann eine Akkumulation von Ladungen an der Li_3PO_4 / Organik-Grenzfläche vernachlässigt werden. Der Spannungsabfall in den Schichten berechnet sich als Integral über das elektrische Feld. Für das hier betrachtete Schichtsystem übersteigt die Dielektrizitätskonstante des Li_3PO_4 jene der Organik. In der Folge ist der Spannungsabfall in der Li_3PO_4 -Schicht kleiner als in einer Organikschiicht der gleichen Dicke, wenn ein Bauteil ohne dünne Zwischenschicht betrachtet würde (siehe Abbildung 39).

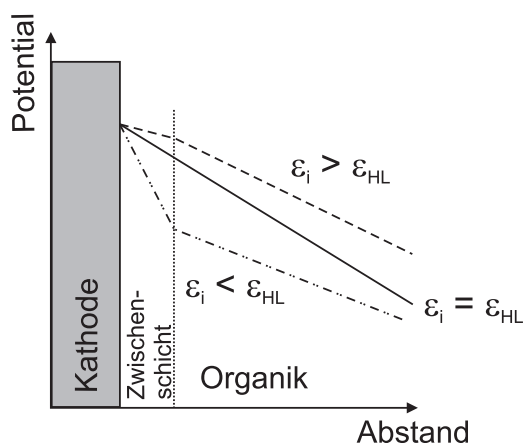


Abbildung 39: Schematischer Verlauf des Potentials in einem Doppelschichtsystem bestehend aus einer dünnen Zwischenschicht mit Dielektrizitätskonstante ϵ_i und einer dicken Organikschiicht mit ϵ_{HL} .

Unter den betrachteten Bedingungen würde die Elektroneninjektion im vorliegenden Materialsystem also behindert und nicht gefördert. Für eine Li_3PO_4 -Schichtdicke von beispielsweise 7 Ångström und einer extern angelegten Spannung von 20 V beträgt der Spannungsabfall über die Zwischenschicht lediglich 40 meV und ist somit vernachlässigbar. Nichts desto trotz ist diese Argumentation für ein betriebenes Bauteil nur bedingt gültig, da eine hohe injizierte Ladungsträgerdichte vorliegt, und ein erhöhter Spannungsabfall in der Li_3PO_4 -Schicht trotz des ungünstigen Permittivitatsverhaltnisses auftreten könnte.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die *Verbesserung* der Injektionseffizienz, die für kleine Li_3PO_4 -Schichtdicken beobachtet wird, sowohl durch einen Tunnelmechanismus als auch durch einen erhöhten Spannungsabfall über die Isolatorschiicht nicht erklärt werden kann. Dennoch wird ein ausgeprägter Spannungsabfall in der Literatur häufig als Erklärungsansatz für das Funktionieren anderer Zwischenschichten angeführt [104, 107, 115, 128], obwohl vergleichbare Verhältnisse der Dielektrizitätskonstanten von Organik und Zwischenschicht vorliegen.

12.2 Dotierfahigkeit von Li_3PO_4

Von einer Vielzahl anorganischer Verbindungen, die als nanometerdunne Schichten in Kombination mit einer metallischen Deckschiicht (üblicherweise Aluminium) als Kathoden verwendet werden,

ist bekannt, dass sie in der Lage sind, organische Halbleiter zu dotieren. Beispiele für dotierfähige anorganische Substanzen sind die Oxide Cs_2O [129], WO_3 [130, 131], MoO_2 [68] und MoO_3 [67], Carbonate wie Rb_2CO_3 [132], Li_2CO_3 [133] und Cs_2CO_3 [131, 134–136] sowie das Alkalifluorid LiF [137–140]. Mithilfe von Bauteilen mit koverdampfter organisch-anorganischer Funktionsschicht sollte geklärt werden, ob mit Li_3PO_4 ebenfalls Ladungstransferdotierungen realisiert werden können. Als organische Matrices wurden Alq_3 und BCP verwendet, wobei das Mischungsverhältnis durch das Ratenverhältnis beim thermischen Verdampfen eingestellt wurde.

Um zu analysieren, ob sich die Volumeneigenschaften der Schichten durch das Koverdampfen mit Li_3PO_4 verändern, wurden zunächst die optischen Eigenschaften untersucht. In Abbildung 40 a sind die Absorptionsspektren der reinen Alq_3 - und Li_3PO_4 - sowie zweier koverdampfter Schichten mit niedrigem bzw. hohem Li_3PO_4 -Anteil dargestellt.

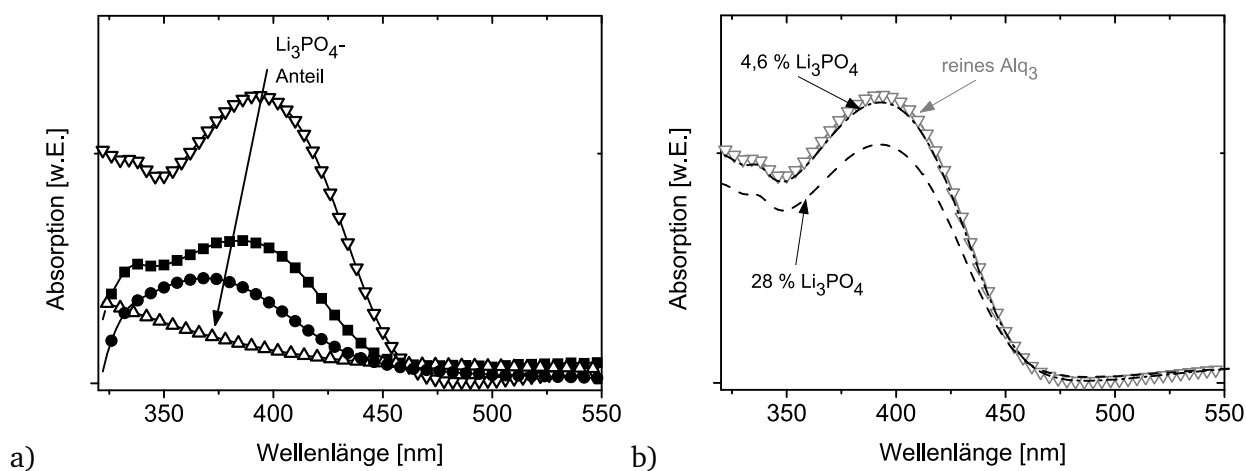


Abbildung 40.: a) Absorptionsspektren reiner Alq_3 - (∇) und Li_3PO_4 -Schichten (Δ) sowie zweier koverdampfter organisch-anorganischer-Hybridschichten mit 4,8 % (\blacksquare) bzw. 28 % (\bullet) Li_3PO_4 -Anteil. In b) sind berechnete Absorptionsspektren der koverdampften Schichten dargestellt, die mithilfe der in a) vorgestellten Daten der reinen Schichten und einer anteiligen Wichtung beider Komponenten erhalten wurden.

Für die reine Organikschicht wird die für Alq_3 spezifische Absorptionsbande bei 392 nm gemessen [138]. Bei den koverdampften organisch-anorganischen-Hybridschichten wird eine Blauverschiebung des Spektrums beobachtet: Das Maximum der Absorptionsbande liegt bei der Schicht mit 4,6 % Li_3PO_4 -Anteil bei 385 nm und für die Probe mit 28 % Li_3PO_4 -Gehalt bei ca. 370 nm. Aus der Literatur ist ein ähnlicher Effekt für mit LiF koverdampftes Alq_3 bekannt [138]: Für dieses System konnte die Blauverschiebung des Spektrums auf eine Ladungstransferreaktion zwischen dem organischen Halbleiter und LiF zurückgeführt werden, die in der Bildung eines Alq_3^- -Anions resultiert, das mittels Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen werden konnte. Weiterhin wurde für Li-dotiertes Alq_3 gezeigt, dass sich durch die Dotierung der Absorptionskoeffizient verringert und die Photolumineszenz verringert wird [141]. Letzteres wird auch wie in Abbildung 41 illustriert für die mit Li_3PO_4 koverdampften Proben beobachtet. Um den Effekt unterschiedlicher Schichtdicken der Mischschichten zu eliminieren, wurde die gemessenen Photolumineszenzintensitäten auf die jeweilige Transmission bezogen. Diese Parallelität zwischen den LiF - und Li_3PO_4 -Schichten könnten zusammen mit den aus

der Literatur bekannten Erkenntnissen als erster Hinweis auf eine Ladungstransferreaktion zwischen dem organischen Halbleiter und Li_3PO_4 gedeutet werden.

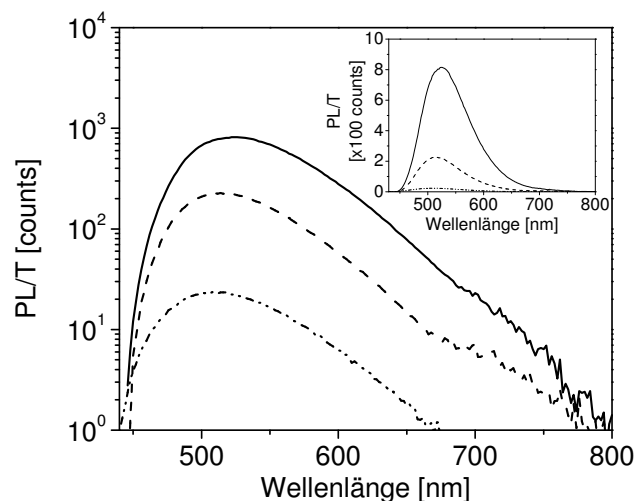


Abbildung 41: Photolumineszenzmessungen einer reinen Alq_3 -Schicht (durchgezogene Linie) und der koverdampften Schichten mit 4,6 % (gestrichelte Linie) und 28 % (Strich-punktierte Linie) Li_3PO_4 -Anteil. Angeregt wurde jeweils mit einer Wellenlänge von 250 nm. Aufgetragen ist die auf die jeweilige Transmission T normierte Photolumineszenz, um den Einfluss unterschiedlicher Schichtdicken zu eliminieren. Da die Lumineszenz mit zunehmender Beimischung von Li_3PO_4 stark abnimmt, wurde die logarithmische Darstellung gewählt, der Einsatz zeigt die zugehörige lineare Auftragung.

Da eine reine Li_3PO_4 -Schicht im optischen Wellenlängenbereich lediglich eine geringe Absorption zeigt (siehe Abbildung 40 a), könnte die Abnahme des Absorptionskoeffizienten und damit der Absorption damit zusammenhängen, dass die gut absorbierende Alq_3 -Matrix mit einem schlecht absorbierenden Material verdünnt wurde. Um dies zu überprüfen, wurden die Absorptionsspektren der koverdampften Schichten als mit den Anteilen gewichtete Linearkombination der Einzelspektren berechnet (siehe Abbildung 40 b). Die Verschiebung der Absorptionsmaxima kann damit nicht modelliert werden, auf diesen Effekt soll aber an späterer Stelle in Kapitel 13.2 nochmal eingegangen werden. Bei dem Spektrum der Probe mit 4,6 % Li_3PO_4 -Anteil ist der Einfluss des Dotiermittels gering, während sich bei einer Li_3PO_4 -Beimischung von 28 % eine deutliche Absenkung der Absorption ergibt. Der Vergleich mit den gemessenen Spektren macht allerdings deutlich, dass die Verdünnung der organischen Matrix mit dem schwach absorbierenden Dotanden die ausgeprägte Absenkung 40 a bei den gemessenen Spektren in Abbildung nicht wiedergeben kann.

Entgegen den Hinweisen für eine Ladungstransferreaktion zeigte sich in auf koverdampften organisch-anorganischen Hybridfunktionsschichten basierenden Bauteilen, dass eine Beimischung von Li_3PO_4 offenbar keine elektrochemische Dotierung der organischen Matrices ermöglicht. Sobald Alq_3 mit entweder geringen (4,6 %) oder hohen (28 %) Li_3PO_4 -Anteilen koverdampft wird, sinken die gemessenen Ströme durch die Dioden um mehrere Größenordnungen, wie Abbildung 42 links entnommen werden kann. Dieses Verhalten ist für dotierte Systeme untypisch, da hier eigentlich eine Erhöhung der Ströme erwartet wird [68, 142]. Diese ist beim Vorliegen einer Ladungstransferdotierung durch eine Steigerung der freien Ladungsträgerdichte bedingt.

Die Verwendung von BCP als organischer Matrix zeigt, dass die Kennlinien der undotierten und dotierten Proben trotz Beimischung von 11 % Li_3PO_4 deckungsgleich sind (siehe Abbildung 42 rechts).

¹⁶ Da BCP kein Emittermaterial ist, lumineszieren BCP-basierte Dioden nur schwach und nur bei höheren angelegten Spannungen ($U > 20\text{ V}$ für 200 nm dicke Organikschichten), so dass bei diesen Bauteilen keine Kalibrierung der Photostrome auf photometrische Einheiten möglich war und im rechten Teil der Abbildung deshalb der gemessene Photostrom aufgetragen ist.

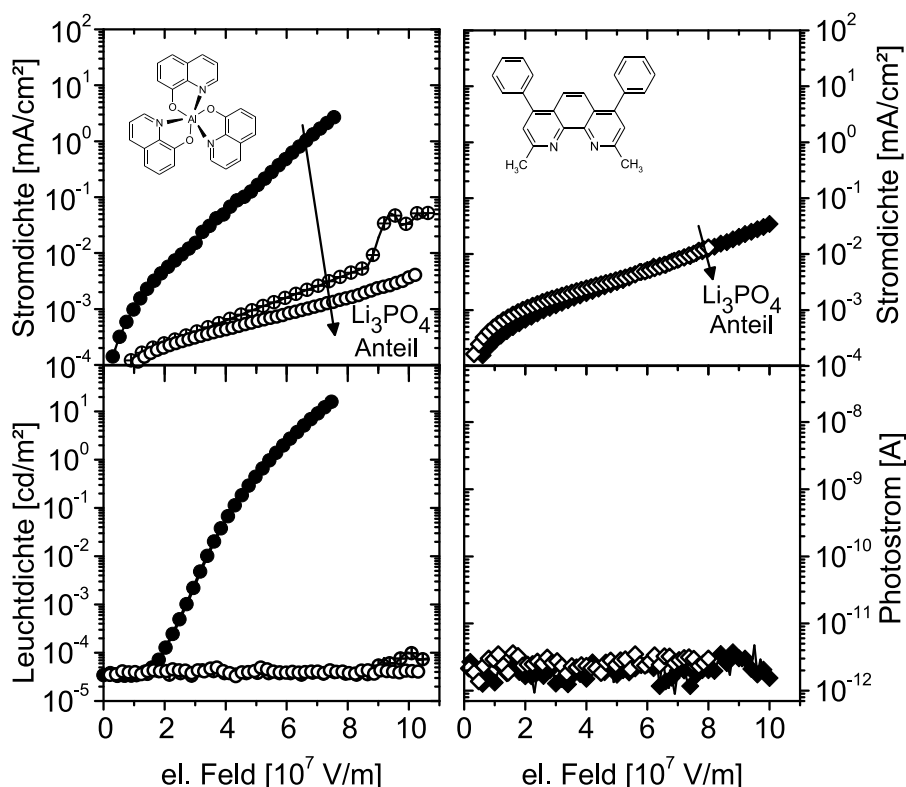
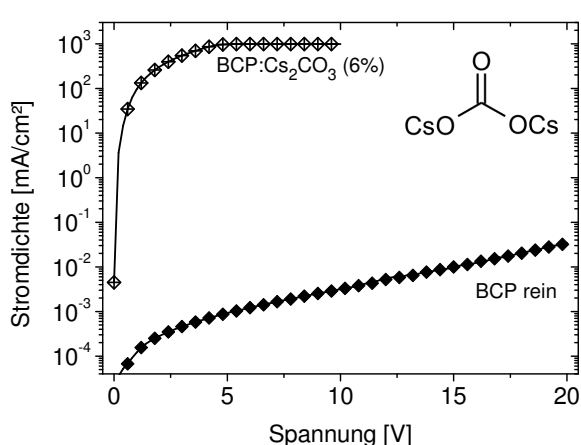
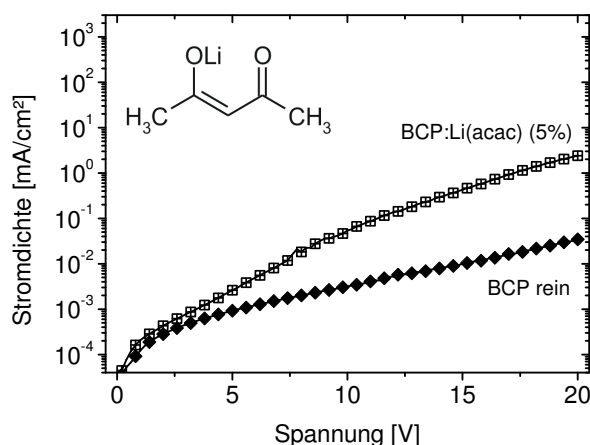


Abbildung 42.: Stromdichte und Leuchtdichte¹⁶ von Bauteilen mit koverdampften Funktionsschichten in Abhängigkeit des elektrischen Feldes. Da bei den koverdampften Proben die Dicke der Funktionsschicht variierte, wurde diese Auftragungsart gewählt, anstatt die Kennlinien als Funktion der angelegten Spannung darzustellen. Im linken Teil sind Kennlinien von Bauteilen mit Alq_3 als organische Matrix gezeigt, wobei folgende Proben dargestellt sind: Bauteile mit reiner Alq_3 -Schicht (●) und koverdampfte Proben mit 5 % (⊕) bzw. 28 % (⊙) Li_3PO_4 -Anteil. Bei den Kennlinien der im rechten Teil gezeigten Bauteile besteht die organische Matrix aus BCP, wobei mit ◆ markierte Kennlinien Proben mit reiner BCP-Schicht und ◇ Dioden mit koverdampfter BCP: Li_3PO_4 -Schicht mit 11 % Li_3PO_4 -Anteil bezeichnen. Bei allen Bauteilen wurden PEDOT:PSS als Anode und Aluminium als Kathode verwendet.



(a) Cäsiumcarbonat (Cs_2CO_3) als Dotand



(b) Lithiumacetylacetonat ($\text{Li}(\text{acac})$) als Dotand

Abbildung 43.: Beispiel für ladungstransferdotierte Proben, welche mit BCP als Matrix realisiert wurden. Die Referenzbauteile bestehen aus reinem BCP als organischer Funktionsschicht. Der Bauteilaufbau lautet: PEDOT:PSS/ Organik/ Al. Die Zusammensetzung der koverdampften Funktionsschichten ist ähnlich; die Angaben entsprechen Volumenanteilen.

Somit muss auch im Falle von BCP als Matrix von keiner oder unzureichender Ladungstransferdotierung ausgegangen werden. Zwei Beispiele für eine durch Dotierung mit einem Metallsalz herbeigeführte Erhöhung der Diodenströme in BCP-basierten Bauteilen sind in Abbildung 43 veranschaulicht. Durch Verwendung des anorganischen Salzes Cäsiumcarbonat als Dotand ist eine drastische Steigerung der Stromdichte möglich. Der Einsatz des organischen Salzes Lithiumacetylacetonat bewirkt ebenfalls eine Erhöhung der Stromdichte, der Effekt ist allerdings bei weitem nicht so ausgeprägt wie im Falle des Cäsiumcarbonats. Vermutlich sind für Lithiumacetylacetonat höhere Salzanteile zu einer stärkeren Steigerung der durch das Bauteil fließenden Ströme nötig.

Die Auswertung der Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien in Abbildung 42 ist nur für den Fall der Alq_3 -basierten Dioden möglich, da BCP kein Emittermaterial ist und die gemessenen Photoströme über der Spannung lediglich der Vollständigkeit halber mit aufgetragen sind und nicht in photometrische Einheiten umgerechnet werden konnten. Die vollkommene Unterdrückung der Elektrolumineszenz, die beobachtet wird, sobald die Alq_3 -Matrix mit geringen Li_3PO_4 -Anteilen gemischt wird, ist für eine möglicherweise vorhandene Ladungstransferdotierung nicht überraschend [138, 141], erlaubt aber keine Aussage darüber, ob *tatsächlich* eine Ladungstransferdotierung vorliegt oder nicht.

Dem gegenüber sind aber Kapazitäts-Spannungs-Messungen dazu in der Lage, im Bauteil inhärent, z.B. durch Ladungstransferdotierung, vorhandene verschiebbare Ladungen zu sondieren und deren Konzentration zu bestimmen. Dazu muss der Verlauf des Quadrates der inversen Kapazität mit der angelegten Spannung betrachtet werden. In Abbildung 44 sind Kapazitätsmessungen der Dioden mit koverdampfter Funktionsschicht als Funktion der angelegten Spannung gezeigt.

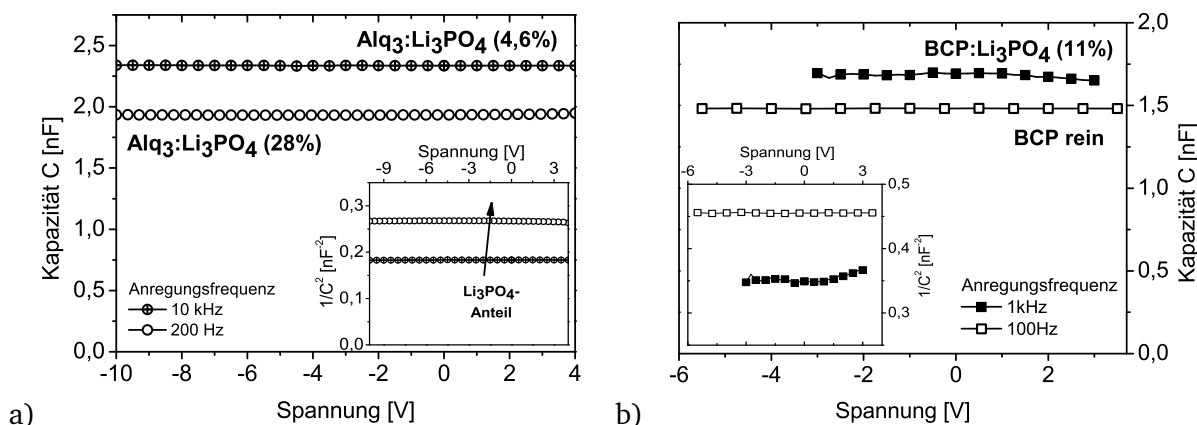


Abbildung 44.: Kapazitätsmessungen als Funktion der angelegten Spannung der koverdampften Dioden mit Alq_3 - (a) und BCP-Matrix (b). Im Einsatz ist die inverse quadratische Kapazität über der angelegten Spannung gezeigt.

Die absoluten Kapazitäten der Proben unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Schichtdicken. Die fehlenden Dotiereigenschaften des Li_3PO_4 konnten in diesen Messungen bestätigt werden, da sowohl für den geringen als auch für den hohen Li_3PO_4 -Anteil in den Hybridschichten mit Alq_3 - und BCP-Matrix eine konstante inverse quadratische Bauteilkapazität als Funktion der angelegten Spannung gemessen wurde. Aus dieser Messung lässt sich folgern, dass es sich in beiden Fällen um ladungsarme organisch-anorganische Mischschichten handelt, bei denen sich die Verarmungszone über die gesamte Bauteilschichtdicke erstreckt. Es konnte also keine messbare Dotierkonzentration ermittelt werden.

12.3 Einfluss anderer Deckmetalle

Bisher wurde die dünne Li_3PO_4 -Schicht gemäß dem Vorbild des LiF/Al -Standards in Kombination mit einer Aluminiumdeckschicht verwendet, wobei verbesserte Injektionseigenschaften gegenüber der reinen Al-Kathode gefunden wurden. Um allerdings die Wirkungsweise der $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Al}$ -Kathode besser verstehen zu können, ist es wichtig zu untersuchen, ob die Verwendung einer Aluminiumdeckschicht notwendig ist oder ob auch andere Metalle in Frage kommen können. Aus der Literatur sind beide Fälle bekannt: Sollen sub-Nanometer dünne LiF -Schichten zwischen dem organischen Halbleiter und einem Deckmetall genutzt werden, ist die Verwendung einer Aluminiumdeckschicht unerlässlich [134, 143]. Mit anderen Metallen beispielsweise Alkali- oder Erdalkalimetallen (Li, Ca, Mg [66, 115, 143]), Lanthaniden (Sm, Yb [143]), Zink [143] oder Edelmetallen (Ag [112, 143], Au [134]) kann keine prägnante Verbesserung der Elektroneninjektion gegenüber den reinen Metallkathoden erzielt werden. Aluminium scheint also hier gewissermaßen eine Sonderrolle unter den Metallen einzunehmen. Anders verhält es sich für metallgekapselte Cäsiumcarbonatschichten: Hier ist die Wahl des Metalles unbeschränkt, da die gleichen Injektionseigenschaften sowohl für reaktives Aluminium, als auch für edle Metalle wie Silber und Gold erhalten werden [134].

Um die Rolle des Deckmetalls für die $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Al}$ -Kathode zu bewerten, wurden identische Dioden gebaut, wobei einerseits verschiedene reine Metalle als Kathoden verwendet wurden und andererseits eine 7\AA dünne Li_3PO_4 -Schicht in Kombination mit der jeweiligen Metallschicht. Neben Aluminium fanden Silber und Gold Verwendung. Silber besitzt eine ähnliche Austrittsarbeit wie Aluminium ist aber als Edelmetall inert gegenüber chemischen Reaktionen. Gold ist ebenfalls reaktionsträge, hat aber eine deutlich größere Austrittsarbeit. Als Indikation für eine verbesserte Elektroneninjektion wurde die Intensität der emittierten Elektrolumineszenz verwendet. Da für alle Bauteile die gleiche Anode verwendet wurde, wird angenommen, dass sich am Lochinjektionsvermögen nichts ändert und eine erhöhte Lumineszenz durch die Rekombination von zusätzlich (verglichen mit der Injektion aus einer reinen Metallkathode) injizierten Elektronen mit Löchern herrührt. Abbildung 45 veranschaulicht die Rolle des Deckmetalls bei Verwendung einer Li_3PO_4 -Schicht.

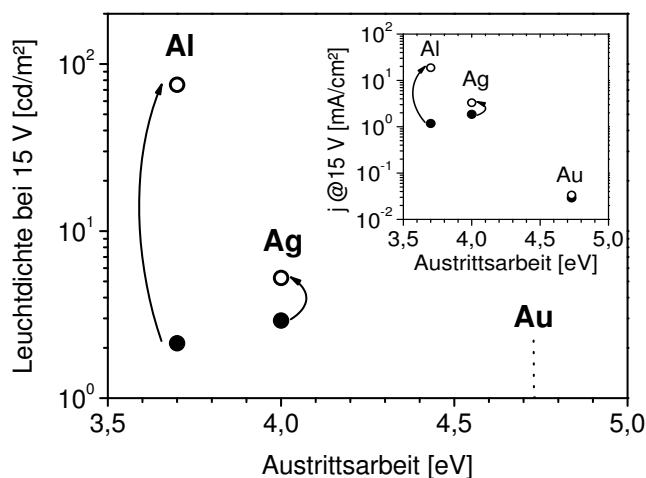


Abbildung 45: Rolle des Deckmetalls bei elektroneninjizierenden Kontakten ohne (gefüllte Symbole) und mit (offene Symbole) einer 7\AA dünnen Li_3PO_4 -Zwischenschicht. Dargestellt sind die bei 15 V extrahierten Leucht- und Stromdichten (siehe Einsatz) von Leuchtdioden mit dem Aufbau $\text{PEDOT:PSS}/\text{Alq}_3/\text{Kathode}$ über der Austrittsarbeit des jeweiligen Metalls. Als Deckmetalle dienen Al, Ag und Au. Lediglich für eine Aluminiumdeckschicht ergibt sich eine nennenswerte Erhöhung der Leuchtdichte bei Verwendung der Li_3PO_4 -Zwischenschicht.

Nur die Nutzung einer Aluminiumschicht in Kombination mit Li_3PO_4 als Elektrodenmaterial ermöglicht eine nennenswerte Erhöhung der Leuchtdichte (Faktor 40) und damit der Zahl der injizierten

Elektronen. Wird stattdessen Silber als Deckschicht verwendet, ist der Effekt nur gering (etwa Faktor 2). Die Bauteile mit goldbasierten Kathoden leuchten sowohl mit als auch ohne die Li_3PO_4 -Schicht nicht, so dass hier keine Leuchtdichten angegeben werden können.

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass Aluminium als Deckmetall für eine gut elektroneninjizierende Li_3PO_4 / Metall-Elektrode unersetzlich ist. Die besondere Eignung der Li_3PO_4 / Al-Kombination scheint damit ein Grenzflächenphänomen zu sein, das vermutlich auf einer chemischen Reaktion zwischen der Li_3PO_4 -Schicht und einer reaktiven Aluminiumschicht basiert. Das prinzipielle Verhalten der Li_3PO_4 / Al-Kathode ist also eher mit dem LiF / Al-System vergleichbar als mit Cs_2CO_3 / Metall.

13 Grenzflächenexperimente

Um die Prozesse an den kathodennahen Grenzflächen während der Herstellung der Leuchtdioden zu analysieren, wurden die Alq_3 / Li_3PO_4 - und Li_3PO_4 / Al-Grenzflächen mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht. Dazu wurde zunächst die reine Li_3PO_4 -Schicht charakterisiert, um eine mögliche Zersetzung des Materials beim thermischen Verdampfen zu untersuchen. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wird ein Modell vorgeschlagen, das die Verbesserung der Elektroneninjektion in OLEDs mit Li_3PO_4 / Al-Kathode erklären kann.

13.1 Charakterisierung der reinen Lithiumphosphatschicht

Um die elektronische Struktur einer Li_3PO_4 -Schicht zu untersuchen, wurde eine 9,5 nm dicke Schicht auf einem ITO-Substrat hergestellt. Wie dem Übersichtsspektrum in Abbildung 46 entnommen werden kann, wurde eine kontaminationsfreie Schicht präpariert. Neben vom Substrat stammenden Indiumrestintensitäten wurden ausschließlich alle erwarteten Emissionslinien von Sauerstoff-, Phosphor- und Lithium identifiziert.

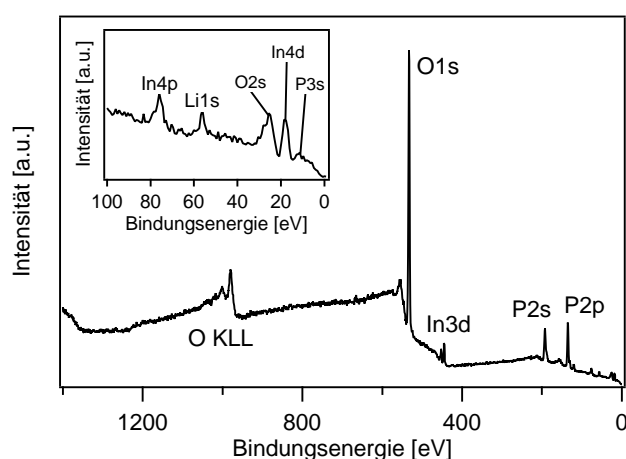


Abbildung 46: XP-Übersichtsspektrum einer 9,5 nm dicken Li_3PO_4 -Schicht auf einem ITO-Substrat. Der Einsatz zeigt eine Vergrößerung des Spektrums im Bindungsenergiebereich von 100-0 eV.

Die gemessenen und angepassten O 1s-, P 2p- und Li 1s-Detailspektren sind in Abbildung 47 a dargestellt. Aus den O 1s- und P 2p-Spektren ist sofort ersichtlich, dass beide Emissionslinien aus zwei Komponenten bestehen, d.h. dass Sauerstoff und Phosphor jeweils in zwei verschiedenen chemischen Umgebungen vorliegen und demzufolge zwei chemische Verbindungen vorhanden sein müssen. Die

P 2p-Emissionslinie ist ein Dublett, da die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses j für ein p-Orbital die zwei Werte $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{2}$ annehmen kann. In Abbildung 47 sind jeweils die Einhüllenden der Dublettlinien dargestellt. Der energetische Abstand der Spin-Bahn-aufgespaltenen P 2p-Linien beträgt 0,84 eV [35] und ist deutlich kleiner als die energetische Separation von 4,6 eV der beiden beobachteten Emissionslinien. Das Intensitätsverhältnis der P 2p_{1/2}- und P 2p_{3/2}-Linien wird mithilfe des Gesamtdrehimpulsquantenzahl j zu $(2j+1)$ berechnet und beträgt 1:2. Da das Li 1s-Spektrum lediglich aus einer Emissionslinie besteht, befindet sich Lithium immer in der gleichen chemischen Umgebung.

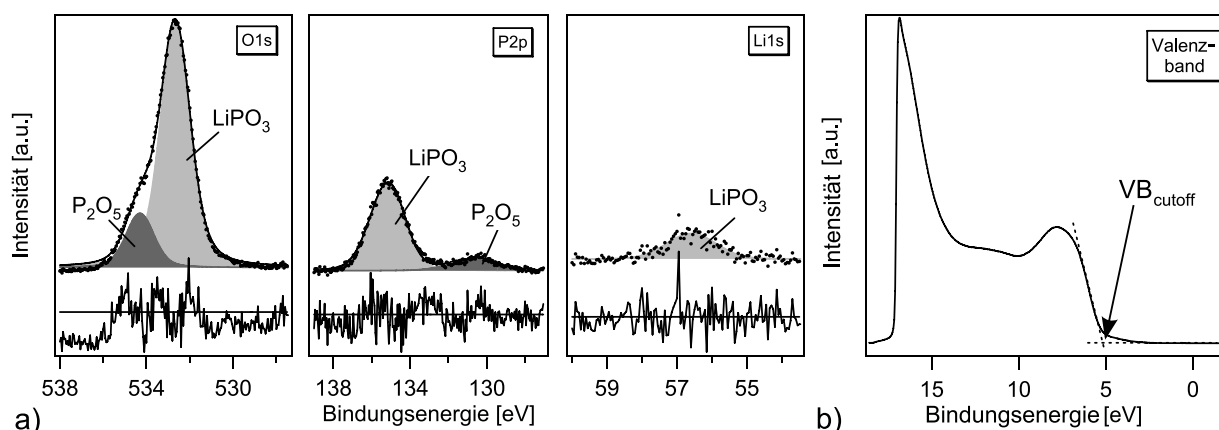


Abbildung 47.: a) Gemessene und angepasste O 1s-, P 2p- und Li 1s-Spektren einer 9,5 nm dicken Li₃PO₄-Schicht auf einem ITO-Substrat. Die jeweiligen Fehlerkurven sind fünffach vergrößert dargestellt und geben die Genauigkeit der Anpassung wieder. Anhand dieser Daten wurde die Zusammensetzung der Schicht berechnet: Sie besteht aus zwei chemischen Komponenten, Phosphorpentoxid P₂O₅ und Lithiumpolyphosphat LiPO₃. In b) ist das zugehörige UP-Spektrum gezeigt, wobei das Valenzbandmaximum (VB_{cutoff}) mit zwei gepunkteten Linien markiert wurde.

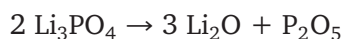
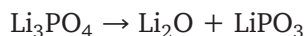
Zur genaueren Untersuchung der beiden gebildeten Spezies wurden alle Spektren mithilfe eines Shirley-Untergrundes korrigiert und anschließend mit Gauss-Lorentz-Kurven angepasst. Die ermittelten energetischen Positionen aller Emissionslinien sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4.: Angepasste energetische Lage der Emissionslinien der O 1s-, P 2p- und der Li 1s-Komponenten mit den zugehörigen P:O und Li:P Atomzahlverhältnissen. In der letzten Spalte sind die Zusammensetzungen der beiden Verbindungen angegeben.

O 1s	P 2p	Li 1s	P : O	Li : P	Stöchiometrie
532,66 eV	135,17 eV	56,5 eV	1:3	1:1	LiPO ₃
534,30 eV	130,57 eV	-	2:5	-	P ₂ O ₅

Um die Stöchiometrie der beiden gebildeten Substanzen zu bestimmen, wurden aus den integralen Intensitäten der Linien und den atomaren Empfindlichkeitsfaktoren für die Photoemission der jeweiligen Orbitale [35] Atomzahlverhältnisse gemäß Gleichung 14 berechnet. Für diese Abschätzung wird angenommen, dass die stärker reduzierte O 1s-Komponente bei 532,66 eV zu der stärker oxidierten P 2p-Komponente bei 135,17 eV zugeordnet ist. Die errechneten Atomzahlverhältnisse ergeben P:O = 2:5 bzw. 1:3 (siehe Tabelle 4), was auf Phosphorpentoxid P₂O₅ zum Einen und unter Berücksichtigung des Li:P-Verhältnisses von 1 zum Anderen auf LiPO₃, dem so genannten Lithiumpo-

lyphosphat, schließen lässt. Aus der Literatur ist bekannt, dass das Erhitzen verschiedener Lithiummetaphosphate [144] oder Lithiumhydrogenphosphate [145] auf Temperaturen oberhalb von 200 °C eine Umsetzung zu Lithiumpolyphosphat bedingt. Deshalb kann angenommen werden, dass sich dieses Produkt auch im vorliegenden Fall bei der Erhitzung von Lithiumorthophosphat (Li_3PO_4) während des thermischen Verdampfungsprozesses bei Temperaturen von ca. 1100 °C bildet. Mögliche Zersetzungsreaktionen könnten sein:



Beide Reaktionen bedingen die Bildung einer signifikanten Menge an Lithiummonoxid, welches allerdings in den XP-Spektren der aufgedampften Schichten nicht nachgewiesen werden konnte; gemäß [146] sollten die zu Li_2O gehörigen Emissionslinien bei 55,6 eV (Li 1s) und 531,6 eV (O 1s) zu finden sein. Das Fehlen von Li_2O könnte möglicherweise durch einen geringen Haftkoeffizienten auf ITO, gepaart mit dem geringen atomaren Empfindlichkeitsfaktor für die Li 1s-Emission (siehe Tabelle 1), erklärt werden. Aus [147] ist aber bekannt, dass der Siedepunkt von Li_2O mit 2327 °C (bei Normaldruck) höher liegt als die Verdampfungstemperatur von Li_3PO_4 , die aus den Grenzflächenexperimenten zu 1100 °C (bei 10^{-9} mbar) bestimmt werden kann. Folglich muss davon ausgegangen werden, dass aus der Zersetzungsreaktion gebildetes Li_2O aufgrund der zur Sublimation zu geringen Temperatur im Tiegel verbleibt.

Aus den Detailspektren in Abbildung 47 a kann weiterhin festgestellt werden, dass die Phosphorpentoxid-bezogenen XP-Linien verglichen mit den LiPO_3 -bezogenen Emissionslinien deutlich intensitätsschwächer sind. Die deponierte Schicht besteht also zum Großteil aus Lithiumpolyphosphat, wobei von einer homogenen Durchmischung beider Substanzen ausgegangen wird. Um den Anteil des P_2O_5 abzuschätzen, werden die integralen Intensitäten der P 2p-Linien zueinander ins Verhältnis gesetzt. Danach besteht die aufgedampfte Schicht zu etwa 24 % aus P_2O_5 und zu 76 % aus LiPO_3 . Da aus publizierten XPS-Daten [148] bekannt ist, dass Li_3PO_4 Kristalle jeweils einkomponentige Emissionslinien bei 531,5 eV (O 1s), 133,6 eV (P 2p) und 55,4 eV (Li 1s) zeigen, kann somit geschlossen werden, dass sich das eingesetzte Li_3PO_4 -Pulver während der thermischen Verdampfung teilweise zersetzt hat und sich auf dem ITO-Substrat als Phosphorpentoxid und Lithiumpolyphosphat abgeschieden hat. Es soll darauf aufmerksam gemacht werden, dass sich eine gedampfte Li_3PO_4 -Schicht immer aus zwei chemischen Verbindungen zusammensetzt, obwohl nicht immer explizit darauf hingewiesen wird. Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen, wurde Li_3PO_4 in den folgenden Kapiteln in Anführungszeichen gesetzt („ Li_3PO_4 “).

In Abbildung 47 b ist das UP-Spektrum der gedampften Schicht gezeigt, aus dem gemäß den Gleichungen 12 und 13 die Austrittsarbeit mit 3,97 eV und das Ionisationspotential mit 9,22 eV bestimmt wurden. Das Valenzbandmaximum wurde anhand zweier Tangenten ermittelt, welche einerseits an die ansteigende Flanke des Spektrums und andererseits an den Untergrund im Bandlückenbereich angepaßt wurden („Leading edge-Methode“). Der Kreuzungspunkt beider Linien markiert den Beginn des Valenzbandes, das energetisch 5,25 eV von der Fermienergie entfernt ist. Das UP-Spektrum zeigt weiterhin, dass das Valenzband energetisch nicht scharf gegen die Energielücke abgegrenzt ist,

sondern dass in einem Energieintervall von circa 2 eV oberhalb der Valenzbandkante ausgedehnte elektronische Zustände existieren.

Aus der Literatur sind für LiPO_3 einige elektronische Kennwerte und die Kristallstruktur bekannt: Gemäß den von Du und Holzwarth durchgeführten Simulationen der Zustandsdichte von LiPO_3 beträgt die Bandlücke etwa 6,5 eV [149]. Die Messungen der Leitfähigkeit eines LiPO_3 -Glases von Sokolov et al. ergaben eine elektrische Leitfähigkeit von $10^{-8,45} \text{ S/cm}$ bei Raumtemperatur [150]. Diesen Werten entsprechend kann „ Li_3PO_4 “, dessen Hauptbestandteil LiPO_3 ist, als Isolator eingeordnet werden [151]. Aus der in Abbildung 48 dargestellten Kristallstruktur von LiPO_3 wird weiterhin deutlich, dass PO_3^- -Ketten durch Li^+ -Reihen voneinander getrennt nebeneinander vorliegen [152]. Unter der Voraussetzung dass diese Reihen senkrecht zu der Aluminiumoberfläche angeordnet sind, ist es vorstellbar, dass sich Elektronen, die in die Li^+ -Reihen injiziert wurden, sehr schnell von einem Ende der Reihe zum anderen über aufeinanderfolgende Redoxreaktionen bewegen. Gegen diese Vermutung spricht, dass die Verwendung von mehrere Nanometer dicken „ Li_3PO_4 “-Zwischenschichten mit einer Aluminiumdeckschicht deutlich schlechtere Leistungscharakteristika liefert als der Einsatz von sub-Nanometer dünnen „ Li_3PO_4 “-Schichten. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Anwesenheit einer LiPO_3 -Volumenphase nicht ausreicht, um die verbesserte Elektroneninjektion aus einer „ Li_3PO_4 “ / Al-Kathode in die OLEDs zu erklären.

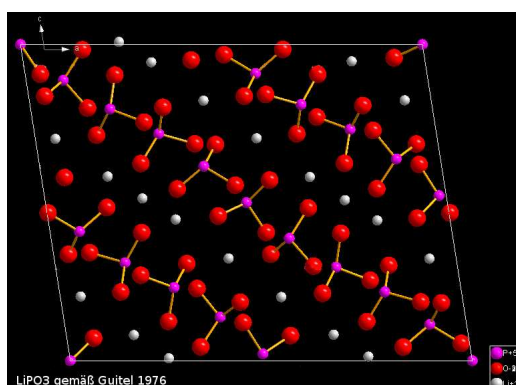


Abbildung 48: Kristallstruktur von LiPO_3 gemäß Guitel und Tordjman [152]. Dargestellt ist eine Elementarzelle in der Projektion auf die ac -Ebene.

13.2 Die Alq_3 / „ Li_3PO_4 “-Grenzfläche

Um die elektronischen Eigenschaften und Bindungsverhältnisse an der Grenzfläche zwischen dem organischen Halbleiter Alq_3 und „ Li_3PO_4 “ zu analysieren, wurden auf ein ITO-Substrat 8 nm Alq_3 aufgedampft, um anschließend schrittweise „ Li_3PO_4 “ darauf zu deponieren. Die jeweils aufgedampften Schichtdicken wurden aus der Abnahme der C 1s-Substratlinie ermittelt. Im Folgenden sollen insbesondere chemische Verschiebungen und allgemeine Verschiebungen der Emissionsmaxima, die Stöchiometrie der neu gebildeten Verbindung(en) abgeschätzt und der Valenzbandbereich betrachtet werden.

Substratbezogene Emissionslinien

Abbildung 49 a illustriert die substratbezogenen Emissionslinien der N 1s-, C 1s- und Al 2p-Orbitale. Auf die O 1s-Linie soll später bei der Diskussion der adsorbatableitenden Linien eingegangen werden. Die untersten Spektren stammen jeweils von der reinen Alq_3 -Schicht.

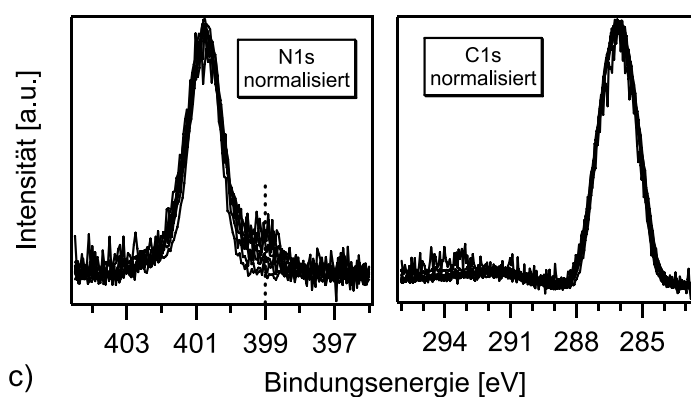
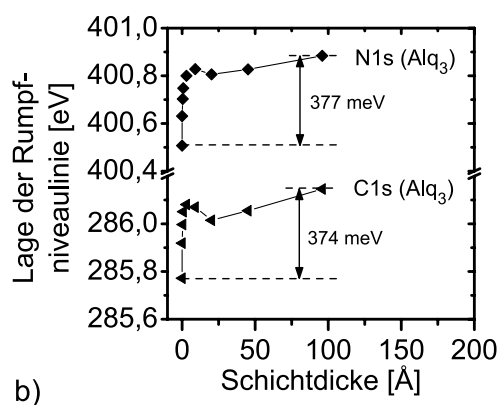
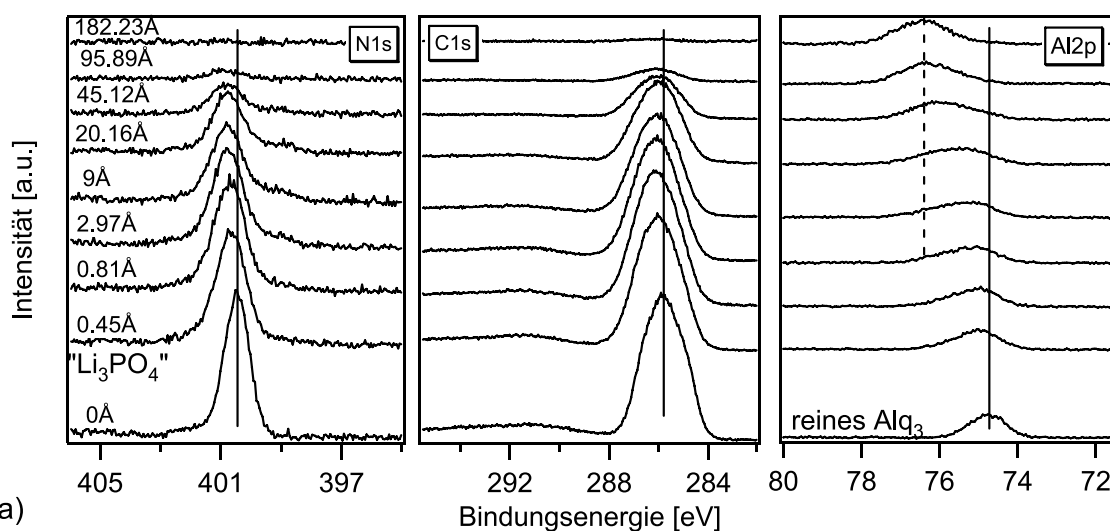


Abbildung 49.: a) Entwicklung der gemessenen N 1s-, C 1s- und Al 2p-Rumpfniveaulinien für eine 8 nm dicke Alq₃-Schicht auf die schrittweise „Li₃PO₄“ aufgedampft wurde. Das unterste Spektrum gehört zu der reinen Alq₃-Schicht auf einem ITO-Substrat. Die energetische Lage der Emissionslinien der reinen Alq₃-Schicht wurde mit durchgezogenen Linien markiert, wobei die durch chemische Reaktion dazugekommenen Emissionslinien durch gestrichelte Linien gekennzeichnet sind. In b) ist die energetische Lage der C 1s- und N 1s-Emissionsmaxima über den jeweiligen Adsorbatschichtdicken aufgetragen. In beiden Fällen wird eine energetische Verschiebung um etwa 375 meV zu höheren Bindungsenergien beobachtet. c) veranschaulicht die in der Intensität und energetischen Lage normierten N 1s- und C 1s-Spektren.

Die energetische Lage der Photoemissionslinien des Alq_3 stimmt dabei mit aus der Literatur bekannten Werten gut überein (siehe Tabelle 5) und wurde in den Spektren mit durchgezogenen Linien markiert. Erwartungsgemäß werden alle Photoemissionslinien des Substrates mit zunehmender Schichtdicke des Adsorbats gedämpft. Die prinzipielle Form jedes Spektrums, also die Emissionsmaxima und/ oder vorhandene Schultern in den Emissionslinien, gibt Auskunft über die verschiedenen chemischen Umgebungen der spektroskopierten Orbitale, sowie unterschiedliche Oxidationsstufen und chemische Komponenten in der Schicht.

Tabelle 5.: Vergleich der energetischen Lage der Emissionsmaxima der Alq_3 -zugehörigen Photoemissionslinien mit Literaturwerten [153].

	C 1s	N 1s	Al 2p	O 1s
gemessen	285,77 eV	400,51 eV	74,67 eV	531,97 eV
Literatur	286,0 eV	400,5 eV	74,5 eV	532,0 eV

Auf den ersten Blick scheint sich die Form der C 1s- und N 1s-Spektren mit zunehmender Dicke der „ Li_3PO_4 “-Schicht nicht zu verändern, d.h. Alq_3 scheint durch die Anwesenheit von „ Li_3PO_4 “ nicht verändert zu werden. Eine qualifizierte Aussage ist allerdings erst durch die Betrachtung der in der Intensität und energetischen Lage normierten Emissionslinien möglich. Diese Spektren sind in Abbildung 49 c gezeigt: Es bestätigt sich, dass die C 1s-Linien ihre Form nicht verändern. Folglich bleibt die chemische Umgebung der C-Atome auch mit dicker werdender Adsorbatschicht gleich. Anders verhält es sich bei den normierten N 1s-Spektren, da hier bei 399 eV die Bildung einer deutlichen Schulter in der Emissionslinie beobachtet wird. Da Alq_3 drei chemisch äquivalente Stickstoffatome pro Molekül besitzt, muss sich durch das Aufdampfen von „ Li_3PO_4 “ bei einigen Molekülen die chemische Umgebung der Stickstoffatome geändert haben. Ein Blick auf die Al 2p-Spektren zeigt, dass sich hier unübersehbar eine neue Al 2p-Komponente bildet (in Abbildung 49 a durch eine gestrichelte Linie markiert), die bei 1,66 eV höheren Bindungsenergien liegt als die Komponente der reinen Alq_3 -Schicht. Während die Intensität der ursprünglichen Al 2p-Emissionslinie durch die dicker werdende Adsorbatschicht zunehmend abgeschwächt wird, nimmt die Intensität der neu gebildeten Al 2p-Komponente ($\text{Al 2p}_{\text{neu}}$) stetig zu. So sind für die 18 nm dicke „ Li_3PO_4 “-Schicht die C 1s- und N 1s-Linien des Alq_3 vollständig verschwunden, während die Intensität der $\text{Al 2p}_{\text{neu}}$ -Linie maximal ist. Folglich muss sich die durch das Aufdampfen von „ Li_3PO_4 “ auf Alq_3 neu gebildete chemische Spezies immer auf der Oberfläche des Schichtsystems befinden; sie „schwimmt oben auf“. Diese neue chemische Spezies kann Aluminiumoxid oder -phosphat zugeordnet werden. Eine Unterscheidung der beiden Emissionslinien ist aber sehr schwierig, da aus Studien von Rotole und Sherwood bekannt ist, dass die Al 2p-Bindungsenergien von Oxiden und Phosphaten lediglich maximal 0,8 eV voneinander abweichen. Im Falle von Aluminiumorthophosphat AlPO_4 sind es sogar weniger als 0,5 eV [154].

Aus diesen Erkenntnissen muss damit die Aussage, dass der Großteil der spektroskopierten Alq_3 -Moleküle unbeeinflusst durch das Adsorbat bleibt, genauer spezifiziert werden: In Alq_3 ist der Stickstoff über eine koordinative Bindung an das zentrale Aluminiumion gebunden (siehe Abbildung 11). Da in den Al 2p-Spektren eine neue Komponente gemessen wird, die sich immer oben auf dem Schichtsystem befindet, muss ein Teil der Alq_3 -Moleküle dissoziiert sein, um eine neue aluminium-

haltige chemische Komponente zu bilden. Dies steht nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen aus den C 1s- und N 1s-Spektren. Es bedeutet lediglich, dass die drei Quinoloneinheiten trotz der Dissoziation des Alq_3 -Moleküls während der „ Li_3PO_4 “-Deposition intakt bleiben. Die chemische Umgebung der Kohlenstoffatome bleibt unbeeinflusst, da diese nur an weitere Kohlenstoffatome bzw. jeweils an ein Stickstoff- und Sauerstoffatom gebunden sind. Es lassen sich also prinzipiell drei chemisch inäquivalente Kohlenstoffatome unterscheiden. In Laboranlagen können diese allerdings nicht aufgelöst werden, da die einzelnen Emissionslinien energetisch nah beieinander liegen. Im Einklang mit der Literatur [155] werden dadurch auch im vorliegenden Fall sehr breite Emissionslinien gemessen (Halbwertsbreite 1,94 - 2,07 eV). Bei dem Stickstoffatom fehlt nach der Dissoziation die koordinative Bindung zum Aluminiumzentration, aufgrund dessen eine Schulter in den Spektren beobachtet wird. Yoshida und Sawada [156] identifizierten diese N 1s-Komponente bei 399,1 eV als zu 8-Quinolinol (8-q) gehörig, dem unkomplexierten Precursor von Metallquinolaten wie Alq_3 . Da die Intensität dieser neu gebildeten N 1s-Komponente aber verglichen mit der Hauptkomponente eher gering ist und auch mit zunehmender Adsorbatdicke kontinuierlich abnimmt, blieb zum Einen der Großteil der spektroskopierten Alq_3 -Moleküle unverändert, zum Anderen werden die gebildeten 8-q-Moleküle zunehmend durch die wachsende „ Li_3PO_4 “-Schicht abgedeckt und bleiben nicht wie die neue Al-haltige chemische Komponente an der Oberfläche der aufgedampften Schicht.

8-Quinolinol ist eine bekannte chemische Verbindung, die häufig zur Komplexierung von Metallionen verwendet wird, aber auch mit Übergangsmetallen reagiert [157, 158]. Kassner, Garcia-Porrata und Grove zeigten allerdings, dass trotz der Reaktivität des 8-Quinolinol keine Reaktion mit Phosphor stattfindet [158]. Die XP-Experimente bestätigen dieses Ergebnis, da auch hier keine Anhaltspunkte für eine chemische Reaktion zwischen 8-q und LiPO_3 oder P_2O_5 gefunden wurden.

Verschiebung der energetischen Lage

In den Spektren aus Abbildung 49 a ist klar zu sehen, dass sich die Alq_3 -abgeleiteten N 1s- und C 1s-Emissionslinien zu höheren Bindungsenergien hin verschieben. Es handelt sich hier nicht um eine chemische Verschiebung, da die chemische Umgebung der Quinoloneinheiten, wie im vorhergehenden Abschnitt besprochen, im Wesentlichen unverändert bleibt. Zur Quantifizierung der Verschiebung der N 1s- und C 1s-Emissionslinien wurde aus den angepassten Spektren die energetische Lage der Emissionsmaxima extrahiert und über der jeweiligen „ Li_3PO_4 “-Schichtdicke in Abbildung 49 b aufgetragen. Dabei findet man, dass sich die energetische Lage der beiden Photoemissionslinien in der gleichen Art und Weise ändert: Die N 1s-Rumpfniveaulinien verschieben sich insgesamt¹⁷ um 377 meV, während sich die C 1s-Linien um 374 meV verschieben. Die gleiche Entwicklung der energetischen Lage des Emissionsmaximums wird für die angepassten Alq_3 -abgeleiteten Al 2p- und O 1s-Linien beobachtet (nicht dargestellt). Eine Verschiebung aller Substratlinien zu höheren Bindungsenergien kann als Hinweis auf eine Verschiebung des Fermi-niveaus in Richtung des LUMOs gewertet werden. Dies deutet auf eine n-Dotierung des Halbleiters hin. Anhand der Experimente mit koverdampften Bauteilen (vgl. Kapitel 12.2) konnte jedoch gezeigt werden, dass keine Erhöhung der freien Ladungsträgerdichte beobachtet werden konnte und somit die Dotierung in dem vorliegenden Materialsystem als schwach eingestuft werden muss.

¹⁷ Hier wird die energetische Verschiebung zwischen den Emissionslinien des reinen, unbedampften Alq_3 -Substrats und der mit 95,89 Å „ Li_3PO_4 “ bedampften Alq_3 -Schicht betrachtet, da bis zu dieser Adsorbatschichtdicke noch C 1s- und N 1s-Photoemissionsintensitäten gemessen werden können.

Interpretation der Absorptionsspektren aus Kapitel 12.2

Die Kenntnis der Dissoziation einiger Alq_3 -Moleküle und die Bildung von 8-Quinolinol durch den Kontakt mit „ Li_3PO_4 “ liefert zudem den entscheidenden Hinweis zur Interpretation der in Kapitel 12.2 beschriebenen Blauverschiebung der Absorptionsspektren von 22 nm bei der koverdampften Probe mit 28% „ Li_3PO_4 “-Anteil. Von Papadimitrakopoulos et al. [159] ist bekannt, dass das Maximum der Absorption von 8-Quinolinol um 77 nm gegenüber dem Absorptionsmaximum des Alq_3 verschoben ist. Da es sich bei den koverdampften Proben um Mischschichten handelt, fällt die Blauverschiebung des Absorptionsmaximums entsprechend kleiner aus. Ein Vergleich dieser gemessenen Verschiebung mit der Gesamtverschiebung der Emissionsmaxima der reinen Materialien (Alq_3 und 8-q) zeigt, dass bei den Mischschichten etwa 29% der Gesamtverschiebung gemessen wurde. Dies entspricht erstaunlich genau dem Anteil von „ Li_3PO_4 “ in der Schicht, was den Schluss nahe legt, dass jede „ Li_3PO_4 “-Einheit genau ein Alq_3 -Molekül zersetzt und die Verschiebung des Absorptionsmaximums einfach proportional zum „ Li_3PO_4 “-Anteil erfolgt.

Adsorbatbezogene Emissionslinien

Nachdem die Substratlinien diskutiert worden sind, sollen nun die in Abbildung 50 dargestellten vom Adsorbat stammenden Emissionslinien betrachtet werden:

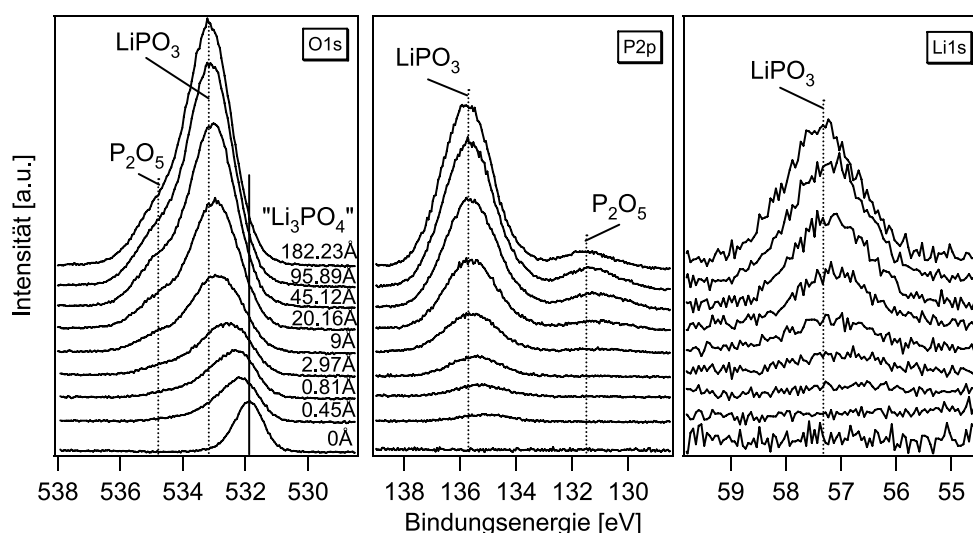


Abbildung 50.: Entwicklung der gemessenen O 1s-, P 2p- und Li 1s-Rumpfniveaulinien für eine Alq_3 -Schicht (unterstes Spektrum) auf die schrittweise „ Li_3PO_4 “ aufgedampft wurde.

Die Intensität der P 2p- und Li 1s-Spektren nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender Bedeckung durch „ Li_3PO_4 “ zu. Der gleiche Effekt wird auch in den O 1s-Spektren gefunden, obwohl hier die Interpretation schwieriger ist. Da in der Alq_3 -Substratlage drei chemisch äquivalente Sauerstoffatome pro Molekül enthalten sind, sind die O 1s-Spektren eine Überlagerung der substrat- und adsorbat-ableitenden Emissionslinien. Während die Intensität der mit einer durchgezogenen Linie markierten substratabgeleitenden XP-Linie mit zunehmender „ Li_3PO_4 “-Bedeckung abnimmt, nimmt die Intensität der adsoratabgeleitenden O 1s-Emissionslinien (mit gepunkteten Linien markiert) stetig zu. Ein Vergleich der Spektren bei hoher Bedeckung mit den von der reinen „ Li_3PO_4 “-Schicht stammenden Spektren aus Abbildung 47 a zeigt, dass, rein qualitativ betrachtet, kaum Unterschiede in der prinzipiellen Form der Spektren vorhanden sind. Dieser Umstand macht die Interpretation der Spektren schwierig,

da aus der Auswertung der N 1s- und vor allem der Al 2p-Spektren die Existenz einer chemischen Reaktion eindeutig nachgewiesen wurde.

Anpassung der adsorbatbezogenen Emissionslinien

Um zu demonstrieren, dass auch die Spektren des Adsorbats durch Grenzflächenreaktionen modifiziert worden sind, sollen einige Spektren in gleicher Art und Weise angepasst werden wie für die reine „Li₃PO₄“-Schicht auf ITO, d.h. die Li 1s-Spektren werden mit einer Komponente angepasst (nicht gezeigt), die P 2p-Linien mit zwei Dubletts und die O 1s-Linien mit zwei (drei¹⁸) Komponenten. Abbildung 51 a und c zeigt das Ergebnis für die 18,3 nm dicke „Li₃PO₄“-Schicht auf Alq₃. Die angepassten XP-Spektren reproduzieren die gemessenen Daten in weiten Bereichen recht gut, es gibt allerdings der Fehlerkurve (fünffach vergrößert dargestellt) zufolge ausgeprägte Abweichungen im Bereich hoher und mittlerer Bindungsenergien. Da aber, wie bereits oben erwähnt, durch eine Grenzflächenreaktion Aluminiumoxid oder auch Aluminiumphosphat entstanden sind, müssen sich diese Spezies auch als zusätzliche Komponenten in den O 1s- und P 2p-Spektren wiederfinden. Daher sollten die Anpassungen des P 2p-Spektrums mit drei Dubletts (siehe Abbildung 51 b) und des O 1s-Spektrums mit drei Komponenten (siehe Abbildung 51 d) eine bessere Güte der Ausgleichssummenkurve liefern. Dieser Sachverhalt wird tatsächlich so gefunden.

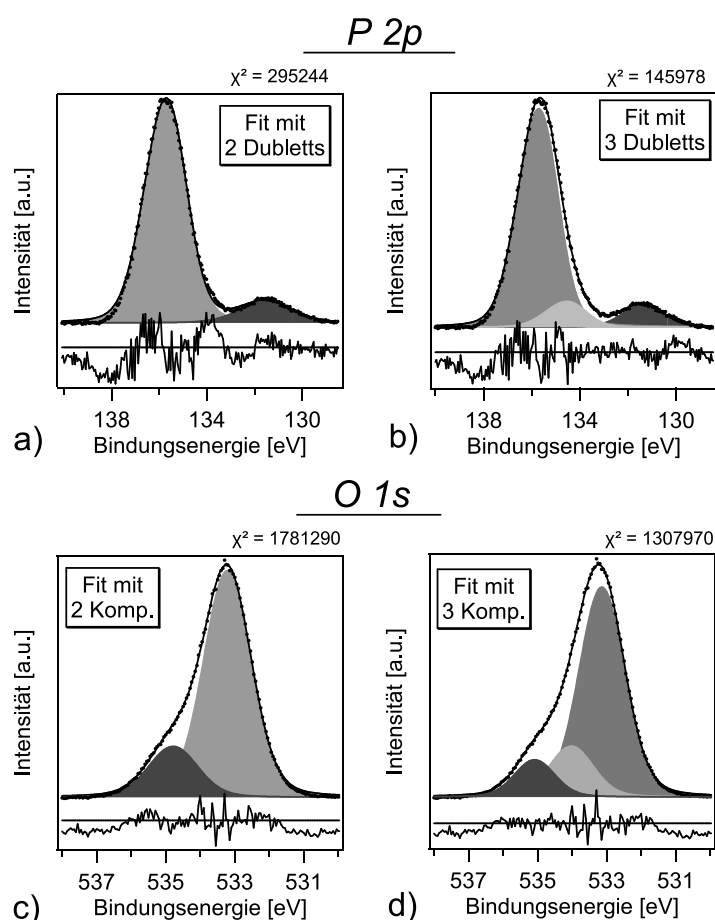


Abbildung 51: Verschiedene Anpassungen zweier XP-Detailspektren der 18,3 nm dicken „Li₃PO₄“-Schicht auf Alq₃. Das P 2p-Spektrum wurde mit zwei (a) bzw. drei Dubletts (b) bei einer Spin-Bahn-Aufspaltung der P 2p_{1/2}- und P 2p_{3/2}-Linien von 0,84 eV und einem Intensitätsverhältnis von 1:2 angepasst. Gezeigt sind jeweils die grau hinterlegten Einhüllenden der Dubletts und die resultierende Summenkurve. Der Anpassung des O 1s-Spektrums wurden zwei (c) bzw. drei (d) Komponenten zugrundegelegt.

Das Maß für die Güte von angepassten Daten ist Chi-Quadrat χ^2 , das für die „beste“ Anpassung minimal wird. Gemäß Abbildung 51 ist χ^2 minimal, wenn oxid- oder phosphatkorrelierte zusätzli-

¹⁸ Dies gilt für Adsorbatschichtdicken, bei denen noch Intensität von Alq₃ vorhanden ist, d.h. zwei der Komponenten stammen von „Li₃PO₄“, die dritte ist dem Sauerstoffatom aus der Organik zugeordnet.

che Komponenten berücksichtigt wurden. Aufgrund der sehr breiten Emissionslinien ist es allerdings schwierig, *alle* chemisch verschobenen Komponenten des Spektrums zu ermitteln. Dies liegt auch daran, dass die Stöchiometrie des Reaktionsproduktes nicht bekannt ist. Dieser Sachverhalt wird im Anhang E näher erläutert.

Die eben beschriebene Auswertung wurde in dieser Form *nicht* mit dem zugehörigen Li 1s-Spektrum durchgeführt, da der atomare Empfindlichkeitsfaktor für Li 1s gering ist und deshalb trotz Mittelung über 20 Einzelmessungen ein verhältnismäßig intensitätsschwaches und verrauschtes XP-Spektrum erhalten wurde. Dieses ist symmetrisch und kann gut mit einer einzelnen Gauss-Lorentz-Funktion angepasst werden. Wenn es sich bei der neu gebildeten Spezies um ein Aluminium-Lithium-Phosphat handeln sollte, müsste sich dies auch in einer Änderung der chemischen Umgebung einiger Lithiumionen äußern und folglich in einer chemisch verschobenen Li 1s-Komponente im Spektrum resultieren. Das Miteinbeziehen einer zweiten Gauss-Lorentz-Funktion ist allerdings ohne weitere Anhaltspunkte hinsichtlich der energetischen Lage der neuen Komponente wenig sinnvoll.

Stöchiometrie der durch Grenzflächenreaktion gebildeten Verbindung

Ein weiterer Hinweis darauf, dass eine einfache Anpassung, wie in Abbildung 51 a und c dargestellt, nicht ausreichend ist, liefert auch der Versuch der Stöchiometrieauswertung. Gemäß Gleichung 14 kann das Atomzahlverhältnis aus den integralen Intensitäten der Emissionslinien und dem atomaren Empfindlichkeitsfaktor ermittelt werden. Im Umkehrschluss bedeutet dieses aber auch, dass für eine bestimmte Stöchiometrie auf die dafür nötige integrale Intensität einer Linie zurückgerechnet werden kann. Daraus lassen sich folgende Überlegungen ableiten:

- Betrachtung der LiPO_3 -zugeordneten Komponenten (hellgrau dargestellte Komponente in Abbildung 51 a und c): Wird von einem P:O-Verhältnis von 1:3 ausgegangen und die angepasste integrale Intensität der P 2p-Linie zugrundegelegt, sollte die zugehörige O 1s-Emissionslinie eine integrale Intensität aufweisen, die um 10% höher liegen sollte als der tatsächlich gemessene Wert.
- Betrachtung der P_2O_5 -zugeordneten Komponenten (dunkelgrau dargestellte Komponente in Abbildung 51 a und c): Wird von einem P:O-Verhältnis von 2:5 ausgegangen und die angepasste integrale Intensität der P 2p-Linie zugrundegelegt, sollte die zugehörige O 1s-Emissionslinie eine integrale Intensität aufweisen, die lediglich 54% der tatsächlich gemessenen Fläche entspricht.

Aus dieser Betrachtung ist sofort klar, dass es zusätzliche Komponenten in den Spektren geben muss, die in der obigen Überlegung (siehe auch Abbildung 51 a und c) nicht berücksichtigt wurden. In den in Abbildung 51 b und d besser angepassten Detailspektren wurde davon ausgegangen, dass durch chemische Reaktion pro Spektrum je eine neue Komponente hinzukommt (jeweils hellgrau hinterlegt). Aus den integralen Intensitäten dieser P 2p- und O 1s-Emissionslinien und der Fläche der $\text{Al}_{2p_{\text{neu}}}$ -Linie kann erneut das Atomzahlverhältnis ermittelt werden, das der Zusammensetzung der neuen chemischen Verbindung entspricht. Tabelle 6 fasst die errechneten Werte zusammen. Der Vergleich dieser Werte mit den Atomzahlverhältnissen in verschiedenen oxidischen oder phosphatischen Aluminiumverbindungen zeigt, dass nahezu deckungsgleiche Atomzahlverhältnisse mit Aluminiumorthophosphat vorliegen.

Tabelle 6.: Vergleich der aus den Messdaten ermittelten Atomzahlverhältnisse für eine 18,3 nm dicke „Li₃PO₄“-Schicht auf Alq₃ mit den Daten für verschiedene stöchiometrische Aluminiumphosphate und -oxide. Mit ‡ gekennzeichnete Verbindungen sind Polyphosphate, sie weisen eine kettenartige Molekülstruktur auf. Dem gegenüber haben Metaphosphate eine Ringstruktur.

chemischer Name		Al : O	Al : P	P : O
	<i>gemessen</i>	0,26	1,4	0,19
Aluminiumorthophosphat	AlPO ₄	0,25	1,0	0,25
Aluminiummetaphosphat	Al(PO ₃) ₃	0,11	0,33	0,33
Aluminiumdiphosphat‡	Al ₄ (P ₂ O ₇) ₃			
Aluminiumtriphosphat‡	Al ₅ (P ₃ O ₁₀) ₃	0,17	0,56	0,3
Aluminiumtetraphosphat‡	Al ₆ (P ₄ O ₁₃) ₃	0,15	0,5	0,31
Aluminiumpentaphosphat‡	Al ₇ (P ₅ O ₁₆) ₃	0,15	0,47	0,31
Aluminium(III)oxid	Al ₂ O ₃	0,66	-	-
Aluminium(I)oxid	Al ₂ O	2	-	-

Wenig Übereinstimmung wird mit den Atomzahlverhältnissen der Aluminiumoxide, Aluminiummetaphosphate und den -polyphosphaten gefunden. Diese Tatsache spricht in hohem Maße für die Bildung von Aluminiumorthophosphat bei der Grenzflächenreaktion. Die relativ geringen Abweichungen zwischen den errechneten und theoretischen Werten hängen wahrscheinlich mit einer Abweichung der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes von der idealen Stöchiometrie zusammen.

Valenzbandbereich

Neben den XP-Detailspektren wurden nach jedem Bedampfungsschritt auch UP-Spektren des Valenzbandbereiches gemessen. Eine Zusammenfassung dieser Messdaten veranschaulicht Abbildung 52. Aus dem untersten Spektrum, das von der reinen Alq₃-Schicht stammt, wurde aus der Lage der Sekundärelektronenkante die Austrittsarbeit der reinen Organikschicht zu 3 eV bestimmt. Wird zu der Austrittsarbeit der energetische Abstand zwischen Fermi-niveau und HOMO addiert, ergibt sich ein Ionisationspotential von 6,24 eV.

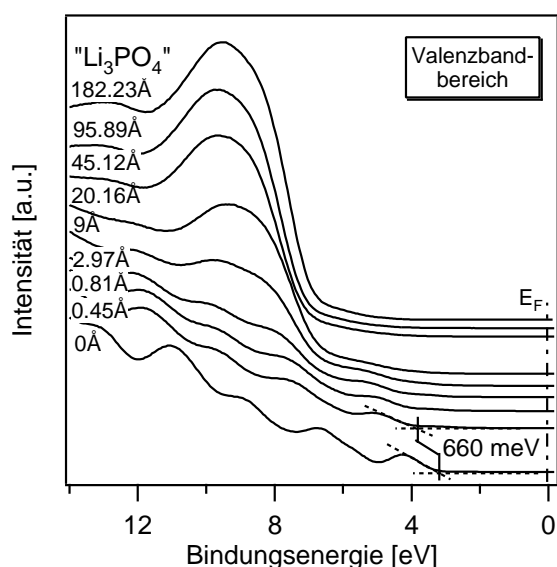


Abbildung 52: UP-Spektren für eine Alq₃-Schicht auf die schrittweise „Li₃PO₄“ aufgedampft wird. In dem Spektrum des reinen Alq₃ (unten) und dem Spektrum der Grenzfläche mit niedrigster „Li₃PO₄“-Bedeckung (0,45 Å) sind die HOMO-cutoffs markiert. Man erkennt eine deutliche Verschiebung von 660 meV hin zu höheren Bindungsenergien.

Dieser Wert liegt ca. 300-400 meV höher als typische Literaturwerte (vgl. Kapitel 4.1) von Bindungsenergien dieser Substanz. Die Diskrepanz ist vermutlich auf einen Substrateffekt zurückzuführen: In der vorliegenden Arbeit wurde ITO verwendet, während sonst häufig metallisierte Substrate (Au, Al) oder Metallfolien Anwendung finden. Nichts desto trotz entspricht die Form des Spektrums dem energetischen Fingerabdruck einer Alq₃-Schicht und reproduziert die in der Literatur veröffentlichten Spektren sehr gut [44, 46, 60]. Da die (HOMO-LUMO)-Bandlücke von Alq₃ 3,8 eV beträgt [46] und der energetische Abstand zwischen HOMO und Ferminiveau 3,24 eV ist, liegt das Ferminiveau damit nicht in der Bandlückenmitte. Der energetische Abstand zwischen dem Ferminiveau und dem LUMO ist bei der vorliegenden Schicht sehr klein (600 meV), so dass davon ausgegangen werden muss, dass die Alq₃-Schicht von vorne herein n-dotiert ist.

In den UP-Spektren ist deutlich erkennbar, dass es bereits nach der Deposition von 0,45 Å „Li₃PO₄“ eine erhebliche Verschiebung des Einsatzes des höchsten besetzten Orbitals um 660 meV gibt. Diese Verschiebung setzt sich mit dicker werdender Adsorbatschicht fort: Bis zu einer „Li₃PO₄“-Schichtdicke von 3-9 Å¹⁹ lässt sich die typische Valenzbereichstruktur der Organik deutlich erkennen. Für größere Adsorbatschichtdicken ist dies nicht mehr der Fall und die Valenzbandstruktur der „Li₃PO₄“-Aluminiumphosphat-Adsorbatschicht dominiert das Spektrum. Aus dieser Tatsache heraus und der Kenntnis der Austrittstiefe der Photoelektronen nach Anregung mit ultravioletter Strahlung, die etwa 5 Å beträgt, kann gefolgert werden, dass sich das aus der Dissoziation einiger Alq₃-Moleküle gebildete 8-Quinolinol in einer Schichtdicke von maximal 9 Å befindet. Dem gegenüber finden sich seine Signale in den XP-Spektren auch für größere Schichtdicken, da hier die Austrittstiefe für C 1s-Photoelektronen ca. 30 Å beträgt (vgl. Kapitel 3.4).

Die starke Verschiebung des HOMOs zu höheren Bindungsenergien bedingt eine Erhöhung des energetischen Abstandes zwischen HOMO und Ferminiveau. Diese Änderung könnte entweder mit einer Bewegung des Ferminiveaus in Richtung des LUMOs oder mit der Abbildung der Valenzbandzustände einer neu gebildeten chemischen Verbindung mit höherem Ionisationspotential als reines Alq₃ erklärt werden. Im ersten Fall würde sich eine Verschiebung des Ferminiveaus in einer äquivalenten Verschiebung aller XP-Linien äußern, was allerdings in diesem Ausmaß nicht beobachtet wurde: Die energetische Lage der XP-Emissionslinien verlagert sich im ersten Depositionsschritt lediglich um etwa 200 meV zu höheren Bindungsenergien, also ungefähr nur um ein Drittel der Verschiebung des Einsatzes des höchsten besetzten Orbitals. Für die Gültigkeit des zweiten Falles muss der energetische Fingerabdruck der neuen Komponente, die aus den XP-Spektren als 8-Quinolinol identifiziert worden ist, vorhanden sein. In der Tat ist das Ionisationspotential für 8-Quinolinol gemäß [160] mit 7,77 eV deutlich größer als die für die reine Alq₃-Schicht ermittelten 6,24 eV. Weiterhin zeigen die von Sugiyama et al. veröffentlichten simulierten UP-Spektren, dass die Zustandsdichten von Alq₃ und 8-Quinolinol im Bindungsenergiebereich von 0-12 eV, von einer energetischen Verschiebung des gesamten Spektrums abgesehen, nahezu identisch sind [161]. Dieses Ergebnis demonstriert, dass die

¹⁹ Eine eindeutige Grenze kann hier nicht angegeben werden: Bei dem Spektrum der 3 Å dicken „Li₃PO₄“-Schicht ist die Valenzstruktur der Organik noch deutlich zu erkennen, während bei der nächstdickeren Schicht (9 Å) die HOMO-Linie zwar noch als niederenergetischer Fuß erkennbar ist, die folgenden (HOMO-1)- und (HOMO-2)-Emissionslinien allerdings in einem sehr breiten Charakteristikum des Phosphatspektrums nahezu verschwinden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass der Übergang, bei dem charakteristische Merkmale von Organik und Phosphaten deutlich voneinander abgegrenzt werden können, zwischen diesen beiden Adsorbatschichtdicken liegt.

höchsten besetzten Orbitale auf den Quinolateinheiten lokalisiert sind und das zentrale Al-Ion nur zu einem geringen Anteil zu diesen Orbitalen beiträgt.

Die dickeren Adsorbatschichten zeigen die typische unspezifische Valenzbandstruktur des Phosphat-spektrums (vgl. Abbildung 47 für die reine „Li₃PO₄“-Schicht). Der Einsatz der höchsten besetzten Zustände ist gegenüber dem Spektrum der reinen „Li₃PO₄“-Schicht auf ITO um etwa 1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Da aber der Anteil des Aluminiumphosphats nach einer Abschätzung aus Abbildung 51 b und d rund 20% beträgt, ist dies vermutlich ein Charakteristikum der vorliegenden „Li₃PO₄“-Aluminiumphosphat-Mischschicht.

13.3 Die Al / „Li₃PO₄“-Grenzfläche

In den in Kapitel 12 diskutierten Dioden mit Li₃PO₄ / Al-Kathode wurde die Li₃PO₄-Schicht in den meisten Fällen zuerst auf die Halbleiterschicht aufgedampft gefolgt von der Aluminiumdeckschicht. Diese Vorgehensweise entspricht der in der OLED-Gemeinschaft überwiegend verwendeten Depositi-onsreihenfolge [9, 121, 162]. Bei der Untersuchung der Li₃PO₄ / Al-Grenzfläche konnte diese Schicht-reihenfolge im Grenzflächenexperiment nicht eingehalten werden, da es aus technischen Gründen nicht möglich war, in einer am integrierten System angebotenen Depositionskammer Metalle ther-misch zu verdampfen. Aus diesem Grund wurde eine 50 nm dicke Aluminiumschicht in einer externen Depositionskammer auf einem ITO-Substrat deponiert und anschließend in mehreren Schritten im integrierten System mit „Li₃PO₄“ bedampft. Die Versuchsdurchführung des Grenzflächenexperiments erfolgte also in der umgekehrten Depositionsreihenfolge wie üblicherweise für OLEDs verwendet. Durch die in Abschnitt 12.1 beschriebenen Experimente konnte aber bestätigt werden, dass auch die umgekehrte Depositionsreihenfolge zu einer deutlichen Verbesserung der Elektroneninjektion führt, so dass das Grenzflächenexperiment dennoch wertvolle Hinweise auf die stattfindenden Prozesse lie-fern kann. Im Folgenden soll vor allem auf chemische Verschiebungen der Photoemissionslinien und auf die Entwicklung der Austrittsarbeit bei zunehmender „Li₃PO₄“-Bedeckung eingegangen werden.

Betrachtung des unbedampften Aluminiumsubstrates

Bevor auf das eigentliche Grenzflächenexperiment eingegangen wird, soll zunächst die in der Leybold Heraeus-Dünnschichtdepositionsanlage aufgedampfte Aluminiumschicht charakterisiert werden: Ab-bildung 53 veranschaulicht die nach unterschiedlichen Ionenstrahlätzdauern aufgezeichneten XP-Übersichtsspektren. Bereits nach einer Ätzdauer von 3 min sind keine C 1s-Emissions- und C KVV-Augerlinien mehr zu detektieren, was demonstriert, dass die durch das Einschleusen der Probe an Luft adsorbierten kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen entfernt wurden. Anders verhält es sich mit dem nativen Oxid: Durch den ersten Ätzschritt wurden die Intensitäten der O 1s-Emissionslinie und O KLL-Augerlinie lediglich verringert. Nach einer Ätzdauer von 14 min ist die Emission der O KLL-Augerlinie vollständig verschwunden, während die O 1s-Linie im Spektrum immer noch deutlich sichtbar bleibt. Selbst nach einer 18minütigen Ionenstrahlätzung ist dieses Signal noch vorhanden. Gemäß Olefjord und Nylund beträgt die Dicke der durch Luftexposition bei Raumtemperatur gebildeten amorphen Aluminiumoxidschicht auf Aluminium 10-20 Å [163] (native Oxidschicht). Erfahrungsgemäß liegt die Ionenstrahlätzrate für die meisten Materialien bei etwa 1 nm/ min, so dass die native Oxidschicht folglich nach 1-2 min Ätzdauer vollständig entfernt werden würde.

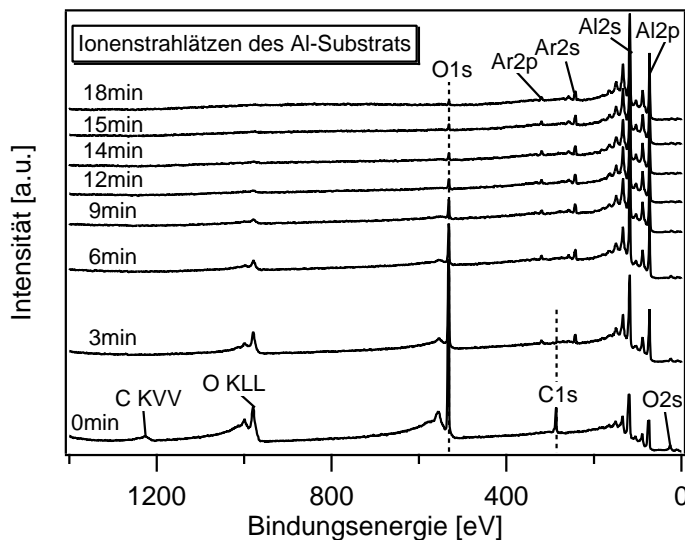


Abbildung 53: Um das native Oxid und Kontaminationen aufgrund des Transports der Probe in Umgebungsluft zu entfernen, wurde die Al-Schicht mittels Ar^+ -Ionenbeschuss gereinigt. Die Graphik zeigt die nach jedem Ätzschritt gemessenen XP-Übersichtsspektren.

Da die Fläche der O 1s-Emissionslinie in den letzten vier Ätzschritten (12, 14, 15, 18 min) im Wesentlichen unverändert bleibt, deutet dies darauf hin, dass das Sauerstoffsignal nicht nur von nativem Aluminiumoxid an der Oberfläche stammt, sondern auch von Sauerstoffverunreinigungen in der Aluminiumschicht. Deren Menge kann offenbar nicht mehr weiter verringert werden. Aus diesem Grund wurde auf eine weitere Ionenstrahlätzung der Aluminiumschicht verzichtet und die 18 min gereinigte Al-Schicht als Substrat für das Grenzflächenexperiment verwendet.

Analyse der Rumpfniveauspektren

Auf die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene 18 min ionenstrahlgeätzte Al-Schicht wurde schrittweise „ Li_3PO_4 “ deponiert. Die Schichtdicke der adsorbierten Schicht wurde aus der Dämpfung der metallischen Al 2p-Komponente ermittelt. Abbildung 54 veranschaulicht zunächst die O 1s-, Al 2p- und Li 1s-Rumpfniveaulinien.

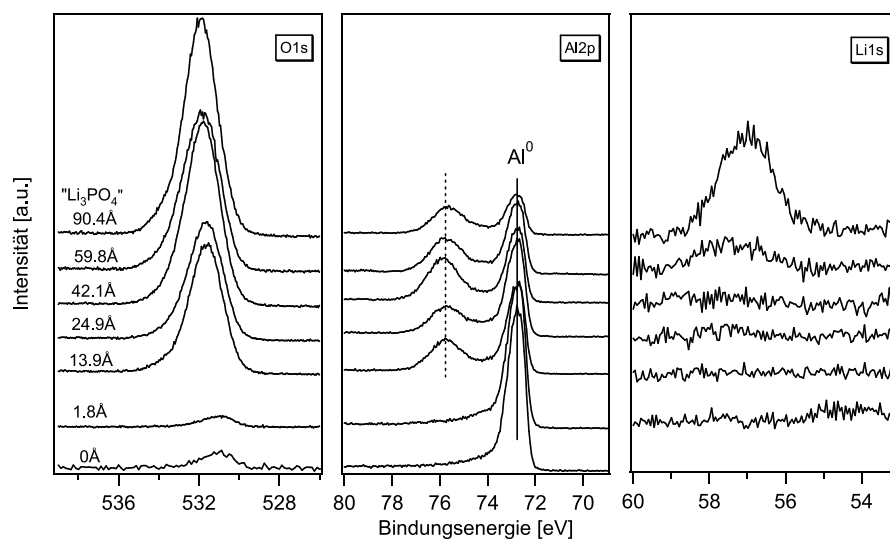


Abbildung 54.: Entwicklung der O 1s-, Al 2p- und Li 1s-Rumpfniveaulinien für eine Al-Schicht auf die schrittweise „ Li_3PO_4 “ aufgedampft wurde. Die untersten Spektren in dem O 1s- und Al 2p-Diagramm stammen von dem ionenstrahlgeätzten Al-Substrat, welches allerdings wie im O 1s-Spektrum angedeutet noch Aluminiumoxidreste aufweist. Für das unbedampfte Substrat wurden kein Li 1s-Spektrum gemessen.

Wie bereits für das XP-Übersichtsspektrum diskutiert und auch in dem jeweils untersten O 1s- und Al 2p-Spektrum zu sehen, weist die unbedampfte Aluminiumschicht noch geringe oxidische Verunreinigungen auf. Die mit Al^0 gekennzeichnete energetische Lage der metallischen Al 2p-Komponente befindet sich bei einer Bindungsenergie von 72,75 eV und stimmt mit veröffentlichten Daten überein [35, 164]. Mit zunehmender Bedeckung ändert sich die energetische Lage der Al^0 -Komponente und aller anderen Komponenten nicht. Die Verwendung eines metallischen Substrates bietet den Vorteil, dass eine hohe Elektronendichte vorliegt, die eine effiziente Abschirmung der während des Grenzflächenexperiments durch Herauslösen von Photoelektronen entstehenden Photolöcher gewährleistet und eine Aufladung der Schicht durch eine gute Leitfähigkeit verhindert. Ab einer Bedeckung von 14 \AA „ Li_3PO_4 “ hat sich eine markante zweite Al 2p-Komponente bei 75,7 eV herausgebildet, die abermals auf eine chemische Reaktion zwischen Substrat und Adsorbat hindeutet. Aufgrund der energetischen Lage dieser Emissionslinie kann erneut auf die Bildung von Aluminiumoxid oder -phosphat geschlossen werden, wobei wiederum die in Kapitel 13.2 angesprochene schwere Unterscheidbarkeit der zugehörigen Al 2p-Linien aufgrund der Nähe der energetischen Lagen vorliegt. Die O 1s-Spektren sind bei diesem Grenzflächenexperiment relativ breit (FWHM ca. 2 eV) und nahezu symmetrisch, so dass eine Anpassung von drei Komponenten wenig sinnvoll erscheint. Die Li 1s-Spektren sind verglichen mit den Li 1s-Spektren in Kapitel 13.2 verhältnismäßig intensitätsschwach, was möglicherweise auf eine andere Haftung des „ Li_3PO_4 “ auf Aluminium hinweist. Einen weiteren Hinweis darauf gibt auch die klar detektierbare metallische Al-Komponente bei der 9 nm dicken Adsorbatschicht. Das Al-Substrat ist also noch nicht vollständig mit „ Li_3PO_4 “ bedeckt worden.

Abbildung 55 a zeigt einen Ausschnitt aus den gemessenen XP-Übersichtsspektren im Bindungsenergiebereich von 50-180 eV. Neben der von metallischem Aluminium stammenden Emissionslinie des Al 2s-Orbitals ($\text{Al}^0 2s$) bei etwa 118 eV Bindungsenergie und der entsprechenden Al 2p-Linie ($\text{Al}^0 2p$) bei etwa 73 eV wurden noch so genannte Plasmonenlinien gemessen.

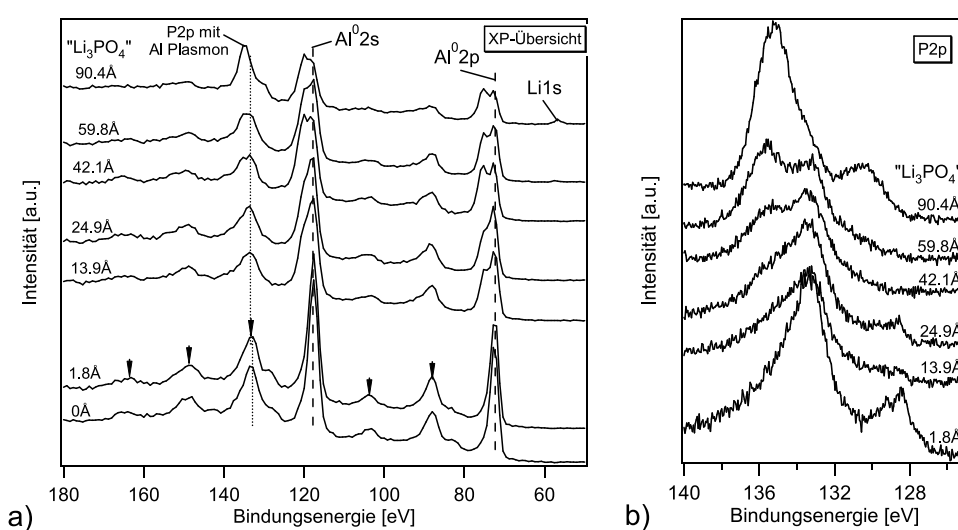


Abbildung 55.: a) Ausschnitte aus den XP-Übersichtsspektren im Bindungsenergiebereich von 50-180 eV. Die Pfeile markieren die Plasmonenverluste der Al 2s- und Al 2p-Linien, die gepunktete Linie die energetische Lage der ersten Plasmonenemissionslinie der Al 2s-Emission. b) In diesem Grenzflächenexperiment gemessene P 2p-Spektren.

Diese treten bei metallischen Proben neben den Hauptlinien auf und werden durch inelastische Streuung der Photoelektronen am Elektronengas verursacht. Die Verluste treten in wohldefinierten Quanten auf, die für das jeweilige Metall charakteristisch sind²⁰, und führen im Spektrum zu scharfen Plasmonenlinien (in Abbildung 55 a mit Pfeilen markiert), welche sich bei höheren Bindungsenergien (also niedrigeren kinetischen Energien) als die Hauptlinie befinden. Die erste Plasmonenlinie der Al 2s-Emission überlagert die P 2p-Photoemission (siehe Abbildung 55 b), aufgrund dessen selbst bei der niedrigsten „Li₃PO₄“-Bedeckung von 1,8 Å eine nennenswerte scheinbare P 2p-Intensität gemessen wurde. Trotz der Überlagerung der ersten Plasmonenlinie mit der P 2p-Emission lässt sich für die dickste Adsorbatschicht (90,4 Å) die für „Li₃PO₄“ charakteristische „doppelte“ P 2p-Emissionslinienstruktur gut erkennen. Eine Auswertung der Stöchiometrie ist allerdings nicht möglich.

Anpassung der Rumpfniveauspektren

Im Folgenden wurden die integralen Intensitäten der metallischen und oxidischen Komponenten aus den gemessenen Al 2p-Spektren berechnet, um die Korrelation deren Änderung mit steigender „Li₃PO₄“-Schichtdicke mit der Entwicklung der Austrittsarbeit zu überprüfen. Ausgehend von den in Abbildung 54 gezeigten Al 2p-Spektren wurde zur Ermittlung des oxidischen Anteils jeweils das Spektrum der unbedampften Al-Schicht subtrahiert. Das Ergebnis dieses Verfahrens ist in Abbildung 56 a dargestellt.

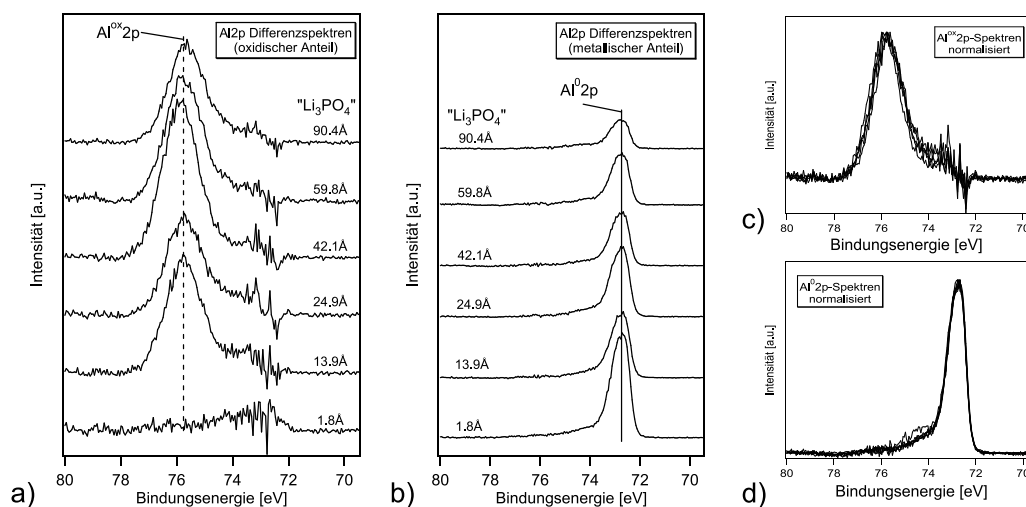


Abbildung 56.: a) Darstellung der Al 2p-Differenzspektren, die durch Subtraktion des Spektrums des unbedampften Al-Substrates von allen anderen Spektren erhaltenen wurden. Veranschaulicht ist hier der jeweils oxidische Anteil. b) illustriert den metallischen Anteil, der durch Subtraktion des oxidischen Anteils von den gemessenen Al 2p-Spektren aus Abbildung 54 erhalten wurde. In c) und d) sind die auf maximale Intensität normierten Spektren aus a) und b) aufgetragen.

Im ehemaligen Bindungsenergiebereich der metallischen Al 2p-Linie bei 72-74 eV wird ein erhöhtes Rauschen nach der Differenzbildung beobachtet. Dieser Effekt ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass nach jedem Bedampfungsschritt nicht exakt an der gleichen Stelle gemessen werden konnte und

²⁰ Für Aluminium beträgt der Abstand zwischen den Plasmonenlinien etwa 16 eV. Für die erste Plasmonenlinie (bei ca. 133 eV) der Al 2s-Emission kann sogar die Oberflächenkomponente aufgelöst werden. Diese befindet sich bei etwas niedrigeren Bindungsenergien als die Volumenplasmonenlinie.

sich durch das Ionenstrahlätzen bedingte, lokale kleine Unterschiede in der Schichtzusammensetzung und -rauigkeit auswirken. Die in Abbildung 56 c gezeigten, auf die maximale Intensität normierten $\text{Al}^{\text{ox}}2\text{p}$ -Spektren demonstrieren, dass sich deren Form unabhängig von der Bedeckung mit „ Li_3PO_4 “ nicht unterscheidet. Dies deutet stark darauf hin, dass die Ursache des Fußes in der Emissionslinie auf Seiten niedrigerer Bindungsenergie auf die Differenzbildung selbst zurückzuführen ist. Wird von den gemessenen Al 2p-Spektren wiederum der oxidische Anteil subtrahiert, erhält man den in Abbildung 56 b gezeigten metallischen Anteil. Die in Abbildung 56 d dargestellten normierten Al^02p -Spektren bestätigen, dass die für Metalle bekannte asymmetrische Emissionslinie für alle „ Li_3PO_4 “-Bedeckungen gefunden werden kann.

Werden die integralen Intensitäten der metallischen und oxidischen Aluminiumkomponenten über der „ Li_3PO_4 “-Schichtdicke aufgetragen, ergibt sich der in Abbildung 57 gezeigte Verlauf.

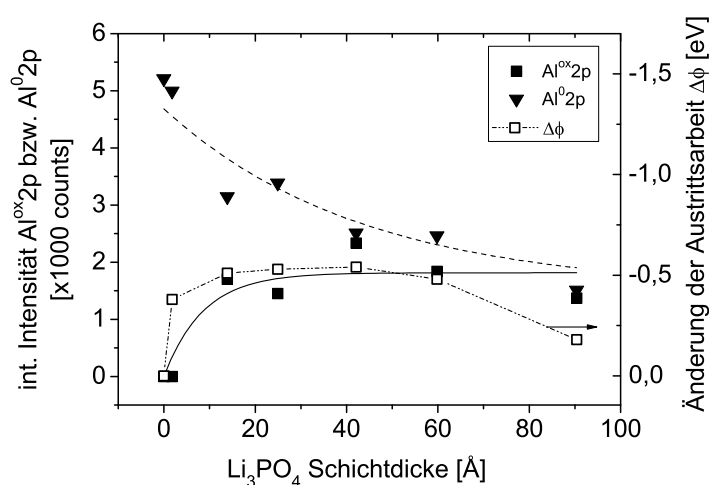


Abbildung 57: Entwicklung der integralen Intensität der metallischen (Al^02p) und oxidischen ($\text{Al}^{\text{ox}}2\text{p}$) Al 2p-Komponenten, sowie der Austrittsarbeit ϕ mit der Li_3PO_4 -Schichtdicke. Letztere ist als Änderung $\Delta\phi$ gegenüber der Austrittsarbeit der unbedampften Schicht dargestellt.

Die gestrichelte bzw. durchgezogene Linie ist eine exponentiell abfallende bzw. ansteigende Funktion, die an die Datenpunkte angepasst wurden, um den jeweiligen Trend der Datenpunkte wiederzugeben. Darüber hinaus wurde in die Abbildung auch die Entwicklung der Austrittsarbeit der einzelnen Schichten miteinbezogen. Diese Datenpunkte wurden aus den UP-Spektren entnommen, die im nachfolgenden Abschnitt behandelt werden. Der Vergleich der Entwicklung der integralen Intensität der oxidischen Al 2p-Komponente und der Austrittsarbeitsänderung offenbart einen interessanten Zusammenhang: In dem Maße wie die integrale Intensität der $\text{Al}^{\text{ox}}2\text{p}$ -Emissionslinie mit zunehmender „ Li_3PO_4 “-Bedeckung steigt, sinkt die Austrittsarbeit. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass es eine Korrelation zwischen der Anwesenheit des an der Grenzfläche gebildeten oxidischen Materials und der Absenkung der Austrittsarbeit gibt.

Von einer Anpassung aller weiteren Spektren zur Ermittlung der Zusammensetzung der durch Grenzflächenreaktion gebildeten Al-haltigen Verbindung wurde abgesehen. Für die P 2p-Spektren ist dies aufgrund der Überlagerung der Plasmonenlinie mit der Al 2s-Emission begründet. Die O 1s-Spektren zeigten für alle Bedeckungen eine sehr symmetrische und energetisch breite Form (Abbildung 54). Da der energetische Abstand der einzelnen Komponenten kleiner ist als die energetische Auflösung, gibt es prinzipiell mehrere Möglichkeiten die gemessenen Datenpunkte aus verschiedenen Emissionslinien (Komponenten) zu rekonstruieren. Es wird angenommen, dass mindestens drei Verbindungen an der Grenzfläche vorliegen: LiPO_3 , P_2O_5 und eine oxidische Aluminiumverbindung. Da nur vage An-

haltspunkte für die integrale Intensität dieser Linien gefunden werden können, bliebe eine Anpassung unpräzise und würde nur zu zweifelhaften Ergebnissen führen.

Valenzbandbereich und Austrittsarbeit

Die gemessenen Spektren des Valenzbandbereiches sind in Abbildung 58 a dargestellt. Wie der Einsatz in der Graphik illustriert ändert sich das UP-Spektrum bei der niedrigsten Bedeckung von 1,8 Å bereits erheblich gegenüber dem unbedampften Zustand, obwohl in den XP-Detailspektren (siehe Abbildung 54) keine Unterschiede festgestellt wurden. Dieser Umstand trägt der höheren Oberflächensensitivität der UPS-Methode gegenüber XPS Rechnung. Mit steigender „Li₃PO₄“-Bedeckung bildet sich die für „Li₃PO₄“ typische, relativ breite Valenzbandstruktur aus. Deren Einsatz liegt wie für die Schicht auf ITO-Substrat bei etwa 5 eV Bindungsenergie (vgl. Abbildung 47). Zur näheren Beurteilung ist der Bereich um das Fermi-niveau in Abbildung 58 b vergrößert dargestellt.

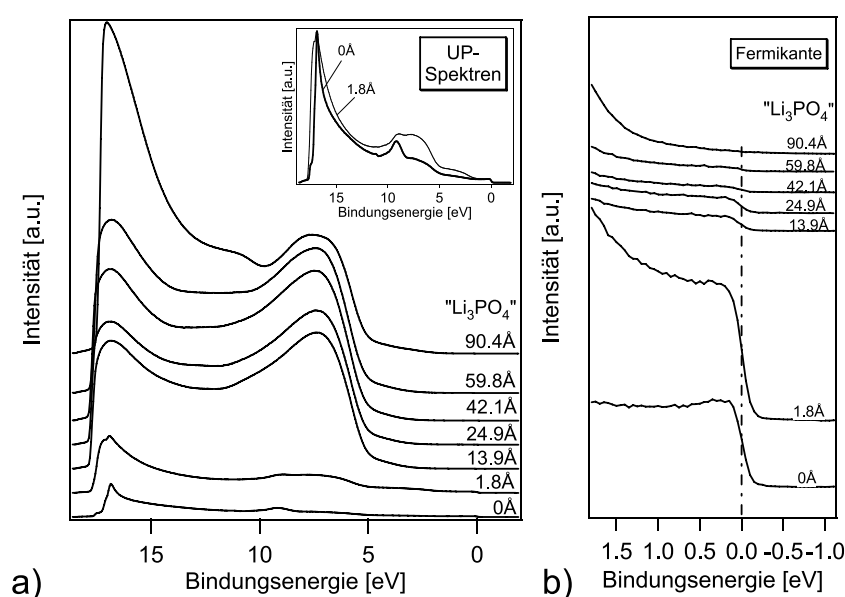


Abbildung 58: a) UP-Spektren für eine Al-Schicht auf die schrittweise „Li₃PO₄“ aufgedampft wurde. Das unterste Spektrum stammt von der ionenstrahlgeätzten Al-Schicht. In dem Einsatz sind die beiden untersten Spektren in einer anderen Skalierung dargestellt. b) zeigt eine Vergrößerung der Spektren im Bereich der Fermikante.

Bis zu einer „Li₃PO₄“-Schichtdicke von 42,1 Å sind jeweils deutlich Fermikanten zu erkennen, während diese bei der mit 59,8 Å „Li₃PO₄“ bedeckten Aluminiumschicht nur noch schwach sichtbar ist. Für die dickste aufgedampfte „Li₃PO₄“-Schicht auf Aluminium lässt sich hingegen keine Fermikante mehr identifizieren. Die Anwesenheit einer Fermikante im UP-Spektrum ist charakteristisch für Metalle, da in diesem Fall bis zum Fermi-niveau besetzte elektronische Zustände existieren. Daraus kann gefolgert werden, dass die Grenzfläche bis zu einer nominellen „Li₃PO₄“-Bedeckung von etwa 6 nm metallischen Charakter hat und für größere Schichtdicken aufgrund des großen energetischen Abstandes zwischen dem Einsatz des Valenzbandes und dem Fermi-niveau als isolierend eingestuft werden kann. Nach dem Aufbringen von 9 nm „Li₃PO₄“ ist die Aluminiumschicht vollständig mit dem Adsorbat bedeckt. Dass in den Al 2p-Detailspektren bei dieser Schichtdicke noch eine so deutlich ausgeprägte metallische Komponente gemessen wurde, hängt wiederum mit der höheren Oberflächensensitivität von UPS zusammen: Vermutlich ist die „Li₃PO₄“-Schicht geschlossen, aber nicht überall so dick, dass keine Photoelektronen mehr aus tiefer liegenden Bereichen die Schicht verlassen könnten.

An der jeweiligen energetischen Lage der Sekundärelektronenkante ist erkennbar, dass sich die Austrittsarbeit der Probe mit steigender „Li₃PO₄“-Schichtdicke zunächst verringert, um anschließend wie-

der zu steigen. Um diese Entwicklung zu illustrieren, wurden die Austrittsarbeiten der Schichten relativ zu der Austrittsarbeit der unbedampften Aluminiumschicht aufgetragen. Abbildung 59 a zeigt das UP-Spektrum der als Substrat verwendeten Aluminiumschicht.

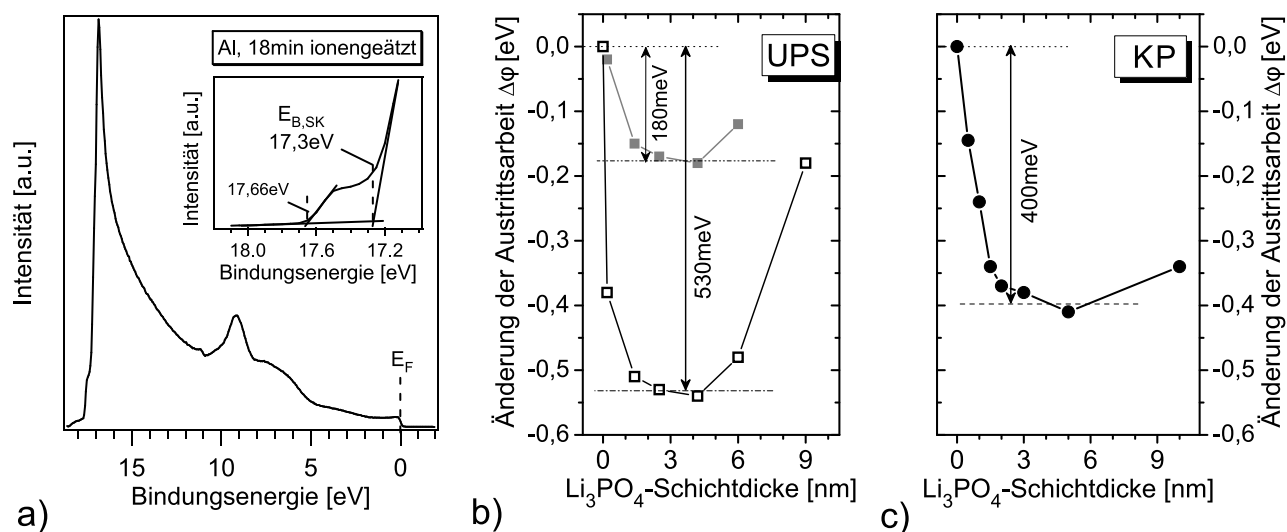


Abbildung 59.: a) UP-Spektrum der 18 min ionenstrahlgeätzten, unbedampften Al-Schicht. Der Einsatz zeigt die Vergrößerung des Bereiches um die Sekundärelektronenkante. Entwicklung der Austrittsarbeit mit zunehmender „ Li_3PO_4 “-Schichtdicke, wie sie mit UPS (b) und einer Kelvinsonde (KP) gemessen wurden (c). Genauere Erläuterungen finden sich im Text.

Die Fermikante E_F liegt erwartungsgemäß für eine metallische Probe bei 0 eV Bindungsenergie. Um die Austrittsarbeit der Schicht zu erhalten, muss gemäß Gleichung 12 der Einsatz der Sekundärelektronenkante herangezogen werden. Diese bricht bei etwa 17 eV abrupt ab, zeigt aber auf Seiten höherer Bindungsenergie einen Fuß (vgl. Einfügung in Abbildung 59 a). Wird dessen Einsatz bei 17,66 eV Bindungsenergie als Sekundärelektronenkante interpretiert, resultiert eine Austrittsarbeit von 3,56 eV für die unbedampfte Aluminiumschicht. Demzufolge ergibt sich der in Abbildung 59 b grau dargestellte Verlauf der Austrittsarbeit mit zunehmender „ Li_3PO_4 “-Schichtdicke. Die Austrittsarbeit sinkt um 180 meV auf einen minimalen Wert von 3,38 eV ab. Um diesen Trend auch für die während der OLED- und Diodenherstellung vorherrschenden Hochvakuumbedingungen zu bestätigen, die um etwa zwei Größenordnungen niedriger liegen als bei den Vakuumbedingungen im integrierten System ($(3-5) \cdot 10^{-9}$ mbar), wurde das Grenzflächenexperiment in der Metallkammer der Dünnschichtdepositionsanlage bei einem Druck von 10^{-7} - 10^{-6} mbar unter Verwendung einer Kelvinsonde als Messinstrument wiederholt. Bei diesen Messungen wurde der in Abbildung 59 c gezeigte Verlauf festgestellt: Auch hier sinkt die Austrittsarbeit ab, allerdings mit 400 meV deutlich stärker als im UPS-Experiment. Trotz der unterschiedlichen Vakuumbedingungen während der Versuchsdurchführung ist diese Diskrepanz unerwartet. Kapitel 4.1 zufolge wurde die Austrittsarbeit der unbedampften Aluminiumschicht unter Annahme einer Austrittsarbeit der Au-Sonde von 4,6 eV zu 3,7 eV bestimmt. Damit ergibt sich die minimale Austrittsarbeit zu 3,30 eV für eine „ Li_3PO_4 “-Schichtdicke von etwa 4 Å.

Zum Hinterfragen der in den UPS- und KP-Experimenten gefundenen starken Abweichung der beiden maximalen Erniedrigungen der Austrittsarbeit, wurde noch einmal genauer betrachtet, wie die Austrittsarbeit der unbedampften Aluminiumschicht aus dem UP-Spektrum ermittelt wurde. Wie bereits

erwähnt wurde bisher der Einsatz des Fußes als Sekundärelektronenkante interpretiert. Die Anwesenheit eines solchen Fußes im UP-Spektrum kann grundsätzlich mehrere Gründe haben: (1) Bei der untersuchten Metallschicht liegen verschiedene Orientierungen der Kristallebenen vor [34] oder (2) sie ist rau. Ein Fuß an der Sekundärkante kann allerdings auch (3) durch die Anwesenheit von Adsorbaten induziert werden oder sogar (4) ein Artefakt vom Spektrometer selbst sein [34]. Bei dem vorliegenden Grenzflächenexperiment wurde die Aluminiumschicht durch Ionenstrahlätzen gesäubert, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Schicht frei von Kohlenstoffadsorbaten ist und eine höhere Rauigkeit aufweist. Außerdem wurden durch die Ionenstrahlätzung Argonreste adsorbiert, die durch die zugehörigen Emissionslinien (Ar 2s und Ar 2p) in den Übersichtsspektren identifiziert werden konnten (vgl. Abbildung 53 a). Für ein dem Spektrometer selbst zuzuordnendes Artefakt gibt es keine Hinweise, da ein Fuß auf der hochenergetischen Seite der Sekundärelektronenkante lediglich für die unbedampfte Aluminiumschicht gefunden wurde. Diese Überlegungen legen nahe, den Einsatz der Sekundärelektronenkante nicht anhand des Fußes zu bestimmen, sondern vielmehr die Hauptkante bei 17,3 eV zur Bestimmung der Austrittsarbeit zu verwenden. Dann ergibt sich eine Austrittsarbeit des Aluminiums von 3,92 eV, was im Einklang mit veröffentlichten Daten für leicht oxidierte Aluminiumfilme steht [58, 64]. Damit ändert sich qualitativ auch der Verlauf der Austrittsarbeit mit der „Li₃PO₄“-Schichtdicke, da die Änderung gegenüber dem Anfangswert größer ist und deshalb zu allen Werten ein Abstand von 380 meV hinzugezählt werden muss. Es ergibt sich der in Abbildung 59 b schwarz markierte Graph. Die niedrigste Austrittsarbeit ist 530 meV kleiner als jene der unbedampften Aluminiumschicht und beträgt somit 3,37 eV. Dennoch sollte hervorgehoben werden, dass sich die Austrittsarbeit in einem „Li₃PO₄“-Schichtdickenbereich von 14-60 Å lediglich um 60 meV verändert, d.h. sie ist für einen großen Schichtdickenbereich des Adsorbats nahezu konstant. Weiterhin kann festgehalten werden, dass bereits 1,8 Å „Li₃PO₄“ genügen, um die Austrittsarbeit einer Aluminiumschicht um 380 meV zu senken und dass der Tendenz der Daten zufolge ein ähnlicher Wert für „Li₃PO₄“-Schichtdicken bis zu 1 nm erwartet werden kann²¹.

Dass die Austrittsarbeit der Probe bei einer „Li₃PO₄“-Schichtdicke von 6 nm leicht und für 9 nm verhältnismäßig stark ansteigt, spricht dafür, dass in diesem Schichtdickenbereich möglicherweise kein AlPO₄ mehr gebildet wird und vermutlich nur noch die für „reines Li₃PO₄“ bekannten Spezies Lithiumpolyphosphat und Phosphorpentoxid abgeschieden werden. Gemäß Kapitel 13.1 wurde für letztere Spezies (unter Abwesenheit einer Reaktion mit dem Substrat) eine Austrittsarbeit von 3,97 eV gemessen. Die Differenz zwischen den beiden Austrittsarbeiten ist zum Einen der Grenzflächenreaktion mit Aluminium zuzuschreiben und zum Anderen dem geänderten Aufwuchsverhalten des Adsorbates auf ITO-Substrat und Aluminium.

Abschließend soll noch einmal herausgestellt werden, dass unabhängig von der Messmethode oder der Interpretation der Sekundärelektronenkante im UP-Spektrum in allen Fällen eine maximale Senkung der Austrittsarbeit auf 3,30-3,38 eV gefunden wurde. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Austrittsarbeit einer Calciumschicht (vgl. Abbildung 14) und liefert damit ein starkes Argument für die Ursache der effizienten Elektroneninjektion aus einer mit „Li₃PO₄“ modifizierten Aluminiumkathode.

²¹ Dies ist eine Abschätzung, da hier kein Datenpunkt vorhanden ist.

13.4 Zusammenfassung der Grenzflächenuntersuchungen und Schlussfolgerungen

In den vorhergehenden Kapiteln konnte gezeigt werden, dass an den Grenzflächen zwischen dem organischen Halbleiter Alq_3 und der Li_3PO_4 / Al-Kathode diverse chemische Reaktionen stattfinden. Zunächst wurde aufgedeckt, dass eine thermisch aufgedampfte Li_3PO_4 -Schicht nicht stöchiometrisch deponiert werden kann, da sich das Metallsalz bei den hohen Temperaturen während der Deposition zersetzt und letztendlich Phosphorpentoxid und Lithiumpolyphosphat in einem Verhältnis von ungefähr 24 % zu 76 % abgeschieden werden. An der Alq_3 / Li_3PO_4 -Grenzfläche dissoziieren einige grenzflächennahe Alq_3 -Moleküle unter Bildung von 8-Quinolinol, während gleichzeitig wahrscheinlich AlPO_4 entsteht. Die Zersetzungsreaktion des Alq_3 ist vermutlich bei Bauteilen wichtig, die kodelponierte Alq_3 : Li_3PO_4 -Funktionsschichten aufweisen, da durch die Reaktion ein Teil der lumineszierenden Moleküle zerstört und das Leuchtvermögen des Bauteils damit geschwächt wird. Für die Elektroneninjektion aus einem Li_3PO_4 / Al-Kontakt ist die Zersetzung der Halbleitermoleküle in der Nähe der Grenzfläche offensichtlich nicht ausschlaggebend. Die Rekombinationszone scheint entweder weit weg von der Kathode zu liegen oder breit genug zu sein, um unzerstörte Moleküle anzuregen. Die chemische Reaktion an der Li_3PO_4 / Al-Grenzfläche zu Al_2O_3 bzw. AlPO_4 hingegen scheint für eine effiziente Elektroneninjektion wesentlich zu sein: Lediglich Bauteile mit einer Aluminiumdeckschicht auf Li_3PO_4 erlauben eine wirksame Elektroneninjektion, während Kathoden mit Silber- oder Golddeckschichten dies nicht ermöglichen. Wenn also eine grenzflächennahe Bildung von stabilen Reaktionsprodukten wie AlPO_4 Kern des Funktionsprinzips der neuen Kathode ist, so scheint es verständlich, dass Kathoden aus einer dünnen Li_3PO_4 -Schicht und einer unreaktiven oder edlen metallischen Deckschicht nicht funktionieren, da in diesen Fällen keine Grenzflächenreaktionen zu erwarten sind.

Da die entstandenen Reaktionsprodukte bei normalen Umgebungsbedingungen stabile Verbindungen sind, die chemisch an der Aluminiumgrenzfläche verankert sind, kann vermutet werden, dass diese Verbindungen auch in betriebenen Bauteilen unbeschadet fortbestehen. Die chemische Stabilität der Reaktionsprodukte und ihre Unlöslichkeit in Wasser sind möglicherweise der Grund für die beobachteten verlängerten Lebensdauern von Bauteilen mit Li_3PO_4 / Al-Kathode. Dem Gegenüber ist die Lebensdauer von analogen Bauteilen mit LiF / Al-Kathode deutlich verkürzt. Dies kann darin begründet sein, dass für die LiF / Al-Kathode von der Bildung metallischen Lithiums ausgegangen wird, das den organischen Halbleiter dotieren kann. Das Lithium ist dabei nicht ortsfest und kann sich durch Diffusion bewegen, was für die Langzeitstabilität der Bauteile im Betrieb nicht förderlich ist.

14 Modellvorstellung zur Wirkungsweise der „ Li_3PO_4 “ / Al-Kathode

An der für eine effiziente Elektroneninjektion wichtigen „ Li_3PO_4 “ / Al-Grenzfläche liegen mehrere chemische Spezies nebeneinander vor: Dies sind zunächst die zwei Bestandteile der reinen, unreaktierten „ Li_3PO_4 “-Schicht Phosphorpentoxid P_2O_5 und Lithiumpolyphosphat LiPO_3 und die durch Grenzflächenreaktion gebildeten oxidischen Verbindungen Aluminiumoxid Al_2O_3 und/ oder Aluminiumphosphat AlPO_4 . In diesem Zusammenhang kann der polare Charakter der gebildeten Verbindungen essentiell für die verbesserte Elektroneninjektion aus der neuen Kathode sein. Aluminiumphosphat und

auch -oxid besitzen beide ein permanentes Dipolmoment aufgrund der strukturell bedingten räumlichen Separation der positiven und negativen Ladungen. Die Anwesenheit von orientierten Dipolen an einer Grenzfläche kann damit den Abfall der Austrittsarbeit von rund 500 meV am Al/„Li₃PO₄“-Übergang erklären. Diese Idee wurde kürzlich mit selbstorganisierten Octylphosphonat-Monolagen auf oxidierten Aluminiumoberflächen angewendet [64, 165].

Nichtsdestoweniger ist es schwierig zu entscheiden, ob das Dipolmoment von Aluminiumoxid oder Aluminiumphosphat verantwortlich für die verbesserte Elektroneninjektion ist. Aus den gemessenen PES-Daten konnte nicht eindeutig festgestellt werden, ob als Reaktionsprodukte der Grenzflächenreaktion Al₂O₃, AlPO₄ oder sogar beide entstanden sind. Die Berücksichtigung von aus der Literatur bekannten Ergebnissen lieferte aber Anhaltspunkte, dass vermutlich Aluminiumphosphat die entscheidende Rolle an der Grenzfläche spielt: Die Verwendung einer 1 nm dicken Al₂O₃-Zwischenschicht [129] mit einer Aluminiumdeckschicht ist zwar optimal, der Zugewinn durch Al₂O₃ ist allerdings nur gering. Die Ströme in bipolaren Bauteile mit einer 6-12 Å dicken Al₂O₃-Schicht erhöhen sich lediglich um einen Faktor von 1,4-2, während es im Falle einer „Li₃PO₄“/Al-Kathode mit einer 7 Å dünnen „Li₃PO₄“-Schicht ein Faktor von 100 ist. In unipolaren, rein elektronenleitenden Bauteilen erniedrigt eine eingebrachte Al₂O₃-Schicht zwischen dem Halbleiter und Aluminium sogar den durch das Bauteil transportierten Strom [166]. Infolgedessen wird vermutet, dass die Anwesenheit von Al₂O₃-Spuren an der Grenzfläche von minderer Bedeutung für eine effiziente Elektroneninjektion aus einer „Li₃PO₄“/Al-Kathode ist. Es kann somit im Rückschluss gefolgert werden, dass die chemische Reaktion von Lithiumpolyphosphat und Aluminium zu Aluminiumphosphat, das eine Dipollage an der Grenzfläche bilden kann, der Grund dafür ist, dass die neue Kathode eine so wirkungsvolle Injektion von Elektronen gewährleistet.

Um eine Idee von der Größenordnung des Dipolmoments μ zu erhalten, wurde letzteres durch ein einfaches Modell für stöchiometrisches AlPO₄ abgeschätzt. Für diese Abschätzung ist die Kenntnis der übertragenen Ladung Q und der Abstand ΔS^\pm des positiven (S^+) und negativen (S^-) Ladungsschwerpunktes vonnöten. Ist z die Anzahl an Ladungsträgern mit Elementarladung e , so folgt damit:

$$\mu = Q \cdot \Delta S^\pm = z \cdot e \cdot \Delta S^\pm \quad (28)$$

Ausgehend von dem von Christie und Chelikowsky in [167] vorgestellten und in Abbildung 60 a dargestellten Strukturmodells wurde eine AlPO₄-Einheit ausgewählt. Bei der Abschätzung des Abstandes des positiven und negativen Ladungsschwerpunktes wird gemäß klassischer Elektrodynamik von Punktladungen ausgegangen [125] und der Oxidationszustand der Atome wird mit den jeweiligen formalen Partialladungen gleichgesetzt.

In einem AlPO₄-Festkörper sind vier Sauerstoffionen tetraedrisch um das zentrale Phosphorion angeordnet²², an ein Sauerstoffion ist ein Aluminiumion gebunden. Zur Abschätzung des Abstandes des positiven und negativen Ladungsschwerpunktes werden alle Ladungen auf eine P-O-Bindungsachse wie in Abbildung 60 b angedeutet projiziert. Dabei fallen die Ladungen von drei Sauerstoffionen örtlich zusammen, worauf mit drei ineinanderliegenden, grauen Kreisen symbolisch hingewiesen wird.

²² Der Tetraeder ist zwar minimal verzerrt, die Abweichung vom theoretischen Tetraederwinkel von 109,5° ist mit 1° allerdings gering.

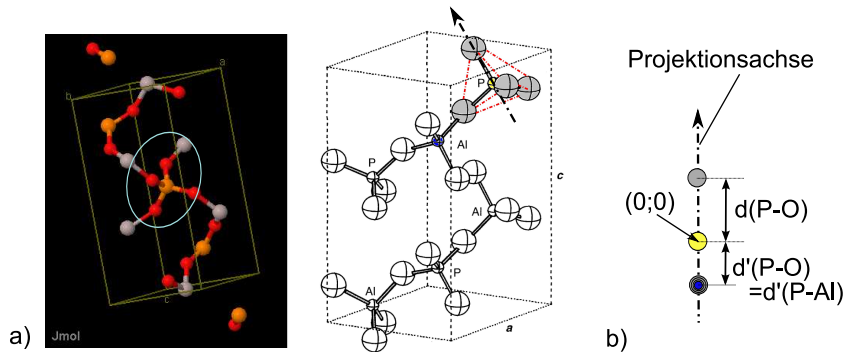


Abbildung 60: a) Darstellung einer Elementarzelle aus der Kristallstruktur des AlPO_4 nach [167]. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P3_121$ und besitzt eine hexagonale Elementarzelle. In den Bildern ist jeweils eine AlPO_4 -Einheit markiert. b) Projektion der Partialladungen und Bindungsabstände auf eine P-O-Bindungsachse. Der Pfeil markiert die positive Zählrichtung.

Für die projizierte Lage des Aluminiums wird näherungsweise angenommen, dass es auf gleicher Höhe wie diese Sauerstoffe liegt (blauer Kreis). Der Nullpunkt der Projektionsachse wurde willkürlich auf das Phosphorion gelegt, was den Vorteil hat, dass der Beitrag des Phosphors verschwindet. Das gleiche Endergebnis wird allerdings auch erhalten, wenn der Nullpunkt an eine andere Stelle gesetzt wird. Die auf diesen Koordinatenursprung bezogenen Bindungsabstände wurden in den nachfolgend vorgestellten Gleichungen mit einem \dagger -Symbol gekennzeichnet. Tabelle 9 in Anhang F listet die zur Abschätzung des Dipolmoments verwendeten Parameter auf.

Die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte lassen sich entsprechend den Gleichungen 29a und 29b berechnen. Der Abstand der Ladungsschwerpunkte ergibt sich aus Gleichung 29c zu 2,05 pm.

$$S^+ = \frac{e \cdot Z^+(^8\text{O}_I) \cdot d_{(P-O)}^\dagger}{e \cdot \sum Z_{ges}^+} + \frac{e \cdot Z^+(^8\text{O}_{II}) \cdot d_{(P-O)}^{\dagger'}}{e \cdot \sum Z_{ges}^+} + \frac{e \cdot Z^+(^{13}\text{Al}) \cdot d_{(P-Al)}^\dagger}{e \cdot \sum Z_{ges}^+} \quad \text{für alle Kernladungen (29a)}$$

$$S^- = \frac{e \cdot Z^-(\text{O}_I^{2-}) \cdot d_{(P-O)}^\dagger}{e \cdot \sum Z_{ges}^-} + \frac{e \cdot Z^-(\text{O}_{II}^{2-}) \cdot d_{(P-O)}^{\dagger'}}{e \cdot \sum Z_{ges}^-} + \frac{e \cdot Z^-(\text{Al}^{3+}) \cdot d_{(P-Al)}^\dagger}{e \cdot \sum Z_{ges}^-} \quad \text{für alle Elektronen (29b)}$$

$$\Delta S^\pm = |S^+ + S^-| \quad (29c)$$

Mit einer Gesamtladung von $60 \cdot e$ folgt für das Dipolmoment ein Wert von $1,97 \cdot 10^{-29}$ Cm oder 5,9 D. Das Debye ist eine andere Einheit für das elektrische Dipolmoment, 1 D entspricht $3,335 \cdot 10^{-30}$ Cm. Das abgeschätzte Dipolmoment einer AlPO_4 -Einheit von 5,9 D ist ein verhältnismäßig hoher Wert. Dieser Wert liegt aber in der selben Größenordnung wie Dipolmomente anderer Metallsalze oder Oxide [56]. Dies deutet darauf hin, dass die einfache Abschätzung ein tendenziell zufriedenstellendes Ergebnis liefern kann, obwohl eine genauere Beurteilung des Dipolmoments quantenmechanische Rechnungen mit den tatsächlichen Ladungsträgerdichten erfordern würde.

Die Arbeiten von Campbell [168], de Boer [169] und Vaynzof [64] an Alkanthiolen auf Silber- und Goldoberflächen bzw. Organophosphonaten auf Aluminiumoberflächen konnten klar nachweisen, dass gerichtete Dipollagen in der Lage sind, das Oberflächenpotential drastisch zu senken: So

setzt Hexadecanthal (SC₁₆H₃₃) mit einem Dipolmoment von 1,91 D die Austrittsarbeit einer Silberoberfläche um 600 meV herunter, während es für eine Goldoberfläche sogar 800 meV sind [169]. Die kürzerkettige Variante aus Decanthal (SC₁₀H₂₂) ist ebenso wirksam (Dipolmoment 2,24 D) und erniedrigt die Austrittsarbeit einer Silberoberfläche um 700 meV [168]. Bei selbstgeordneten Octylphosphonatmonolagen (PO₃C₈H₁₉) auf Aluminium wird ein ähnliches Verhalten beobachtet. Hier sinkt die Austrittsarbeit um 500 meV [64]. In all diesen Fällen ist implizit auch die Zurückdrängung der aus der Metalloberfläche tunnelnden Elektronen (push back-Effekt) berücksichtigt [170], welche auch für adsorbierte nicht polare Verbindungen eine Rolle spielt. Diese Beispiele dokumentieren, dass schon verhältnismäßig niedrige gerichtete Dipolmomente einen starken Effekt auf das Oberflächenpotential haben können. Bei gerichteten AlPO₄-Dipolen können demnach im Grunde ähnlich starke Effekte erwartet werden.

In den genannten Beispielen führt die Selbstorganisation der Moleküle während des nasschemischen Herstellungsprozesses zum Aufbau einer dichten und gerichteten Monolage, wie es in Abbildung 61 a vereinfacht dargestellt ist. In diesem Fall ist der Potentialabfall an der Grenzfläche maximal. Dieser kann bei Kenntnis der Flächendichte der Dipole und der Dielektrizitätskonstante aus dem Dipolmoment abgeschätzt werden [168, 169].

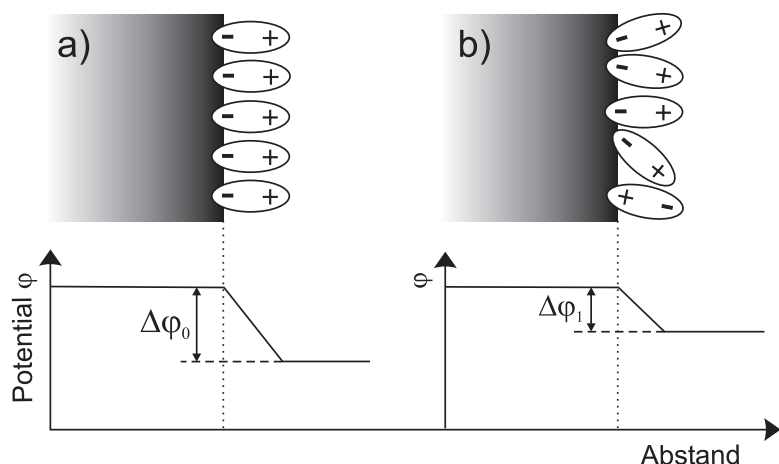


Abbildung 61: Schematische Darstellung des Potentialabfalls $\Delta\varphi$ an einer Grenzfläche mit einer vollständig (a) bzw. teilweise ausgerichteten Dipollage (b). Im Fall a) ist der Potentialabfall maximal, während er in b) durch die unvollständige Ausrichtung der Dipole geringer ausfällt.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten entstehen die Dipole aber durch eine Festkörperreaktion; es gibt dabei wenig Anhaltspunkte über deren Packungsdichte auf den Grenzflächen. Obwohl aus der Kristallstruktur eine Flächendichte überschlagen werden könnte, müssen weitere Annahmen über die Ausrichtung der Dipole gemacht werden. Lediglich wenn der positive Pol des Dipolmoments von der Grenzfläche weg zeigt, wird das Oberflächenpotential gesenkt (vgl. Abbildung 61), im umgekehrten Fall würde dieses dagegen erhöht werden. In der Kristallstruktur des AlPO₄ in Abbildung 60 a können in der Raumdiagonalen der Elementarzelle aluminiumterminierte Flächen ausgemacht werden. In der „Li₃PO₄“/Al-Kathode entspräche solch eine Fläche der Oberfläche der Aluminiumdeckschicht. Das Dipolmoment würde also wahrscheinlich schief zu der Aluminiumoberfläche angeordnet sein, was am ehesten der in Abbildung 61 b angedeuteten Dipolanordnung entspräche. Da die Annahmen zur Flächendichte und zur Ausrichtung der Dipole allerdings rein spekulativ sind, wird von einer Abschätzung eines maximalen Potentialabfalls abgesehen. Es kann aber festgehalten werden, dass auch die nur teilweise Ausrichtung von AlPO₄-Dipolen aufgrund des verhältnis-

mäßig hohen Dipolmoments, wie in Abbildung 61 b angedeutet, zu einer merklichen Absenkung des Oberflächenpotentials und damit der Austrittsarbeit führen könnte.

15 Zusammenfassung der Untersuchungen zur „Li₃PO₄“ / Al-Kathode

Die Experimente zur Wirkungsweise der „Li₃PO₄“ / Al-Kathode und die Grenzflächenuntersuchungen offenbarten, dass die Festkörperreaktionen an der Grenzfläche zwischen „Li₃PO₄“ und Al essentiell für eine gute Elektroneninjektion sind. Dieses Kathodensystem ist damit, obwohl die Schreibweise dies möglicherweise suggeriert, nur formal ein zweischichtiges System (die „Li₃PO₄“-Schicht und die Aluminiumdeckschicht werden während der Prozessierung nacheinander aufgedampft) und muss vielmehr in die Gruppe der Kathoden mit reaktiver Zwischenschicht eingeordnet werden. Ebenso ist eine Klassifizierung als Kathode mit polarer Zwischenschicht möglich.

Kathoden aus Materialkombinationen mit in-situ stattfindenden Festkörperreaktionen, die chemisch inerte Reaktionsprodukte mit permanentem Dipolmoment generieren, stellen einen neuen Ansatz für elektroneninjizierende Kontakte für OLEDs dar. Sie sind aus prozesstechnischer Sicht den selbstorganisierten Monolagen überlegen, da nasschemische Schritte entfallen und die Bauteile vollständig unter Vakuumbedingungen hergestellt werden können. Mögliche Kandidaten für weitere reaktive Zwischenschichten können weitere Phosphate, Sulfate, Oxide oder Salze organischer Säuren sein. Die chemische Verankerung insgesamt elektrisch ungeladener Reaktionsprodukte an der Grenzfläche ist zudem eine wichtige Voraussetzung, um eine Diffusion der entstandenen Reaktionsprodukte oder eine Drift derselben im Bauteilbetrieb zu verhindern. In der Folge können langlebige Bauteile realisiert werden.

16 Zusammenfassung der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Realisierung effizienter, elektroneninjizierender Kontakte für organische Leuchtdioden, die eine verbesserte chemische Stabilität aufweisen sollen. Es wurden dabei drei Ansätze verfolgt, die alle auf dem Grundgedanken der Verwendung möglichst stabiler Materialien oder Materialkombinationen beruhen:

In **Teil I** ging es um die Evaluierung eines alternativen Verkapselungsansatzes. Die als Konstruktionsmaterial bekannte korrosionsbeständige Aluminium-Magnesium-Legierung AlMg3 wurde hinsichtlich ihres Oxidationsschutzes für die darunterliegende Kathodenschicht untersucht. Da Magnesium als Erdalkalimetall eine niedrige Austrittsarbeit besitzt, könnte sich die Legierung auch als Kathode eignen, aufgrund dessen auch die Injektionseigenschaften des Materials geprüft wurden. Obwohl sich die Legierung wie reines Aluminium gut thermisch verdampfen lässt, wurde festgestellt, dass sich die Zusammensetzungen der unverdampften Legierung und der aufgedampften Schicht voneinander unterscheiden. Vor allem das für die Korrosionsbeständigkeit wichtige Magnesium, das in AlMg3 in einem Anteil von etwa 3 Gew.-% dem Aluminium zulegiert ist, wird durch thermisches Verdampfen *nicht* abgeschieden. Zur Begutachtung der generellen Eignung einer Aluminium-Magnesium-Legierung als Oxidationsschutzschicht und Kathode wurden Al:Mg-Schichten mit unterschiedlichen Magnesiumgehalten durch Koverdampfen der reinen Metalle hergestellt. Für verbesserte Injektionseigenschaften sind deutlich höhere Magnesiumanteile als 3 Gew.-% vorteilhaft. Erst mehr als 20 Gew.-% Magnesium in einer Al:Mg-Kathode wirken sich gegenüber der Kathode aus reinem Aluminium deutlich positiv für die Elektroneninjektion aus. Trotzdem kann selbst diese Zusammensetzung der Legierung nicht mit einer konventionellen Calciumkathode konkurrieren. Hinsichtlich des Oxidationsschutzes wurde festgestellt, dass sich sowohl eine koverdampfte Al:Mg-Schicht als auch eine Schicht, die aus der fertigen AlMg3-Legierung verdampft wurde, nicht für diesen Zweck eignen. Der einfache Ansatz der Verwendung einer korrosionsbeständigen Legierung zum Schutz der darunterliegenden Schichten musste demnach verworfen werden, da es in erster Linie nicht möglich war, diese Eigenschaft auch nach dem thermischen Verdampfen beizubehalten.

Teil II der Arbeit beschäftigte sich mit dem Konzept der stufenweisen Injektion oder Tandeminjektion von Elektronen. Durch Einführung einer organischen Zwischenschicht mit geeigneter HOMO-/LUMO-Lage kann die Injektionsbarriere zwischen dem Fermi-niveau des Kathodenmetalls und dem LUMO der organischen Volumentransportschicht in zwei niedrigere Barrieren aufgespalten werden. Die erste Injektionsbarriere wird dabei durch ein angelegtes elektrisches Feld infolge des Schottky-Effekts zunehmend erniedrigt, so dass diese auch größer sein kann als die zweite Barriere. Im feldfreien Fall wird die anfängliche Barriere halbiert. Der Vorteil dieses Konzepts besteht darin, dass ausschließlich organische Materialien und stabile Metalle eingesetzt werden können. Auf die Verwendung oxidationsanfälliger Alkali- oder Erdalkalimetalle als elektroneninjizierende Kontakte kann verzichtet werden. Zur Überprüfung der Machbarkeit der Tandeminjektion für Elektronen wurde α -NPD als Volumentransportmaterial, Alq₃ als organische Injektionsschicht und Aluminium als Kathode ausgewählt. In diesem Materialsystem wurde die anfänglich sehr hohe Barriere für die Elektroneninjektion (1,4 eV) ungefähr halbiert, die erste Barriere betrug dann nur noch 0,6 eV. Die durchgeführten

Experimente mit Dioden des ausgewählten Materialsystems konnten das Konzept nicht bestätigen, da die angelegten Spannungen nicht ausreichten, um die energetische Barriere für den Rücksprung in die Kathode ausreichend anzuheben und zu verhindern. Gemäß des Arkhipov-Modells wären zur erfolgreichen, zweistufigen Injektion des Elektrons in die Volumentransportschicht α -NPD mindestens 60-70 V nötig, was allerdings zu einem elektrischen Kurzschluss des Bauteils führen würde. Dessen ungeachtet gibt es Hinweise aus der Literatur, dass allein energetische Kriterien wie niedrige Injektionsbarrieren nicht ausreichend sind, um eine effiziente Injektion zu realisieren, da auch Faktoren wie Schichtbildung, -rauigkeit und -kontinuität eine große Rolle spielen können.

In **Teil III** wurde die Li_3PO_4 / Al-Kathode als effizient elektroneninjizierender Kontakt eingeführt. Diese Kathode erwies sich als konkurrenzfähig zum derzeit etablierten Standardsystem LiF / Al, wobei die Bauteile mit Li_3PO_4 / Al-Kathode sogar eine erhöhte Lebensdauer besaßen. Das Funktionsprinzip der neuen Kathode basiert nicht auf einer grenzflächennahen Dotierung des organischen Halbleiters wie es bei LiF / Al der Fall ist, sondern auf der Anwesenheit (teilweise) ausgerichteter Dipole an der Grenzfläche zum Aluminium, die die Austrittsarbeit absenken. Diese Dipole bilden sich in-situ durch eine Festkörperreaktion. Durch eine Analyse der an der Grenzfläche stattfindenden Prozesse wurde gefunden, dass sich Li_3PO_4 -Pulver während des thermischen Verdampfens zersetzt und sich Lithiumpolyphosphat und Phosphorpentoxid abscheiden. Während des Abscheidens der Aluminiumdeckschicht findet die Grenzflächenreaktion zu AlPO_4 statt. Diese chemische Verbindung besitzt ein permanentes Dipolmoment und ist ein inertes Reaktionsprodukt, welches an der Grenzfläche chemisch verankert ist. Dadurch bleiben die AlPO_4 -Einheiten auch im Bauteilbetrieb an der Grenzfläche lokalisiert. Dies, sowie die chemische Stabilität und Wasserunlöslichkeit des Aluminiumphosphats werden als Ursache für die verlängerte Lebensdauer der Bauteile mit Li_3PO_4 / Al-Kathode interpretiert. Da die Grenzflächenreaktion des Lithiumphosphats mit der metallischen Deckschicht essentiell ist zur Realisierung der effizienten Elektroneninjektion, ist die Reaktivität des Metalls wesentlich. Mit edlen, unreaktiven Metalldeckschichten aus Gold oder Silber kann aufgrund der fehlenden Grenzflächenreaktionen keine gerichtete Dipollage generiert werden, so dass sich Li_3PO_4 / Au und Li_3PO_4 / Ag nicht als Kathodensystem eigneten.



Anhang

A Experimentelle Parameter

Die für die thermische Deposition der in dieser Arbeit verwendeten Materialien verwendeten Parameter sind in den Tabellen 7 und 8 aufgelistet. Die Werte sind bis auf das Z-Verhältnis und die PID-Parameter selbsterklärend. Letztgenannte sollen hier kurz erläutert werden. Die PID-Reglung ist die von dem Inficon Leybold Dünnschichtdepositionsregler verwendete Methode:

- *Z-Verhältnis*: Dies ist ein materialspezifischer Parameter, den der Regler für die schon vorab gespeicherten Metalle und Salze aus der Materialdatenbank automatisch bei der Wahl des betreffenden Materials in das Depositionsprogramm einfügt. Das Z-Verhältnis beschreibt das Verhältnis des Produktes aus Dichte d und Schermodul S von Schwingquarz (Q) und deponiertem Film (F) und wird zur internen Berechnung der deponierten Schichtdicke benötigt. Es gilt der in Gleichung 30a beschriebene Zusammenhang. Werden die entsprechenden Werte für den Schwingquarz (Quarz) eingesetzt, ergibt sich Gleichung 30b:

$$Z = \sqrt{\frac{d_Q S_Q}{d_F S_F}} \quad (30a)$$

$$Z = 9,378 \cdot 10^5 (d_F S_F)^{-1/2} \quad (30b)$$

Da der Schermodul für organische Halbleiter nicht bekannt ist, wird das Z-Verhältnis für diese Materialien auf 1 gesetzt. In Vorexperimenten wurde ermittelt, welche Schichtdicke für jedes Material bei den eingestellten Parametern tatsächlich auf dem Substrat deponiert wird, so dass dieses Vorgehen gerechtfertigt und auch üblich ist.

- *PID-Parameter*: Im vorliegenden Fall wird die Depositionsrate mithilfe einer PID (Proportional-Integral-Differential)-Regelung gesteuert. Ziel ist, die Differenz zwischen Soll- und Istwert der zu regelnden Größe gering zu halten, um eine zeitlich konstante Regelgröße einzustellen. Der P-Anteil ist eine zur Regelgröße proportionale Variable, I bezeichnet den integrierten Anteil und D den differenzierten Anteil.

Tabelle 7.: Parameter zur thermischen Deposition von verschiedenen organischen Halbleitern.

Parameter	Alq ₃	Alq ₃ ^{kov.}	BCP	BCP ^{kov.}	α-NPD
Material	18	21	20	21	17
Prozess	19	25	20		17
Kammer	OK	MK	OK	MK	OK
Schiffchen	Mo (gr.)	Mo (kl.)	Mo (gr.)	Mo (kl.)	
Position des Schiffchens ^a	v	1re	hli	1re	vli
Position der Probe	3	4	1	4	1
Trafo ^b	2	5	1	5	1
Leistung [%]	37		16		34
Rate [Å/s]	2	var.	2	var.	2
Schwingquarz	2	3	1	3	1
Dichte [g/cm ³]	1	1	1	1	1
z-Verhältnis	1	1	1	1	1
P/I/D [x1000]	10;8;3	10;8;3	8;8;4	8;8;4	8;8;4

^a v = vorne, 1re = Pos.1 rechts, hli = hinten links, vli = vorne links.

^b Der Spannungsbereich (Voltage range) von Trafo 5 wird von 0 auf 2 hochgesetzt, um die maximale Leistung wie bei allen anderen organischen Materialien auf 1/4 zu beschränken.

B Leuchtverhalten von Dioden mit dem Aufbau PEDOT:PSS / α-NPD / Al

Abbildung 62 zeigt eine Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinie einer einschichtigen α-NPD-Diode mit einer PEDOT:PSS-Anode und einer Aluminiumkathode. Obwohl die Intensität des Leuchtens im betrachteten Spannungsbereich eher gering ist, bei 10 V angelegter Spannung beträgt die Leuchtdichte lediglich 0,4 cd/m², kann es doch deutlich wahrgenommen werden. Im Alltag entspricht eine Leuchtdichte von 0,1-1 cd/m² etwa der Helligkeit des Nachthimmels bei Vollmond [171]. Die Ursache des beobachteten Randleuchtens konnte nicht geklärt werden und war auch nicht auf die hier verwendete Bauteilgeometrie oder den organischen Halbleiter beschränkt.

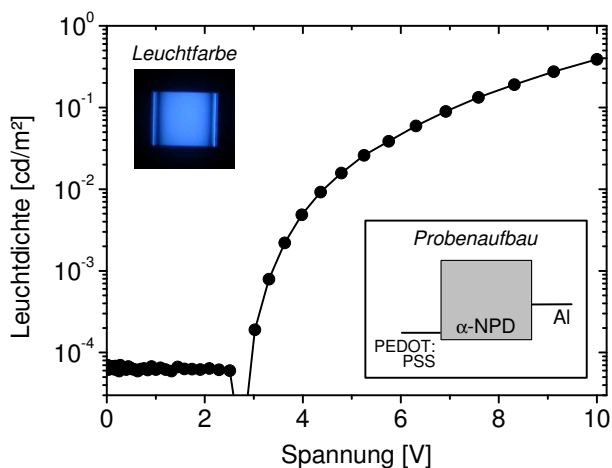


Abbildung 62: Lumineszenz-Spannungs-Kennlinie einer einschichtigen α-NPD-Diode mit dem Aufbau PEDOT:PSS / α-NPD / Al. Das Bild im linken oberen Teil des Diagramms illustriert die blaue Leuchtfarbe des Bauteils bei 10 V angelegter Spannung.

Tabelle 8.: Parameter für die thermischen Deposition der verwendeten Salze und Metalle.

Parameter	LiF	Li ₃ PO ₄	Li ₃ PO ₄ ^{kov.}	Al	AlMg3	Ag	Au	Ca	Mg
Prozess	9	10	25	3		2	1	4	6
Kammer	MK	MK	MK	MK	MK	MK	MK	MK	MK
Schiffchen	Mo (kl.)	Mo (kl.)	Mo (kl.)	BN/TiB ₂	BN/TiB ₂	Mo (kl.)	W	Mo (kl.)	Mo (kl.)
Position des Schiffchens ^a	3re	3li	3li	1v	1v	3re	1li	3re	3li
Position der Probe ^b	3	3	4	1 (4)	1	3	1	3	3 (4)
Trafo	6	6	6	5	6	5	6	6	
Leistung [%]	29	48	var.	58-65	60-61	43	7	28	25
Rate [Å/s]	0,1	0,1	var.	2-3	2	2	2	2	2
Schwingquarz	4	4	4	3	3	4	3	4	4
Dichte [g/cm ³]	2,638	2,537	2,537	2,7	2,66	10,5	19,3	1,55	1,74
z-Verhältnis	0,778	0,774	0,774	1,08	1,08	0,529	0,381	2,62	1,61
P/I/D [x1000]	5 ; 5 ; 3	5 ; 5 ; 3	5 ; 5 ; 3	5 ; 5 ; 3	5 ; 5 ; 3	5 ; 2 ; 2	5 ; 5 ; 3	8 ; 6 ; 5	10 ; 10 ; 10

^a 3re = Pos.3 rechts, 3li = Pos.3 links, 1v = Pos.1 vorne.^b In Klammer ist die Probenposition beim Koverdampfen mit Al angegeben.

C Quanteneffizienz der verwendeten Photodioden

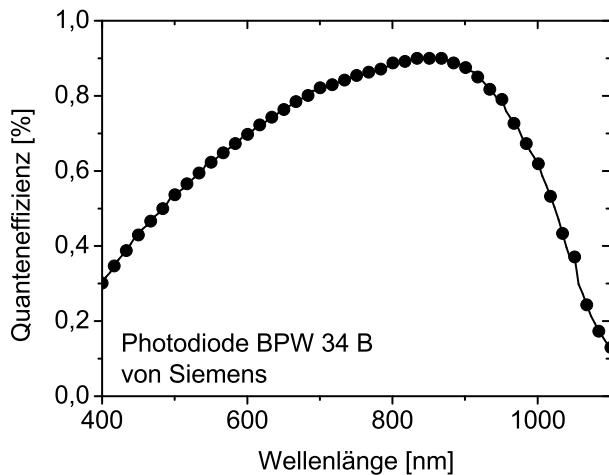


Abbildung 63: Wellenlängenabhängige Quanteneffizienz der Photodioden, die zur Detektion der Lumineszenz von OLEDs verwendet wurden. Es handelt sich um Silizium-Photodioden mit erhöhter Empfindlichkeit im blauen Wellenlängenbereich.

D Banddiagramme einiger hergestellter Leuchtdioden

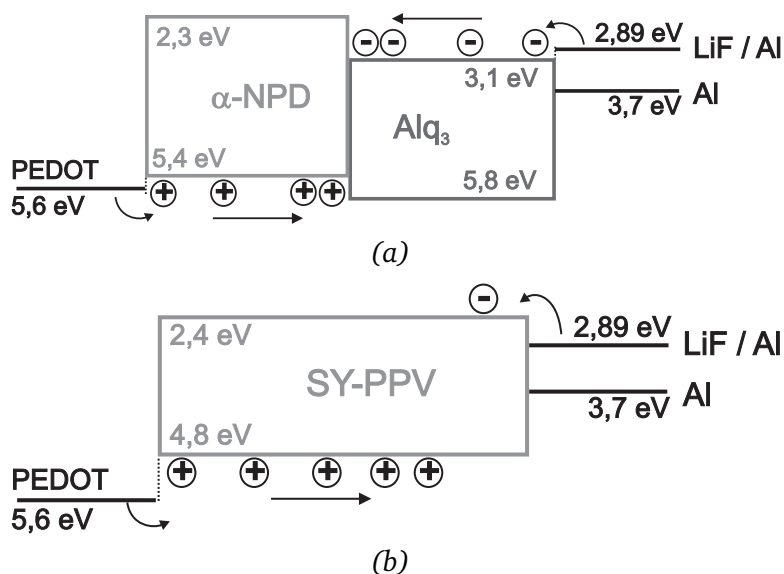


Abbildung 64.: Banddiagramme der auf den niedermolekularen Verbindungen α -NPD und Alq_3 (a) und dem polymeren organischen Halbleiter SY-PPV (b) basierten organischen Leuchtdioden. Die Austrittsarbeiten von PEDOT:PSS und Al wurden mit der Kelvinsonde im Rahmen dieser Arbeit gemessen (vgl. Kapitel 4.1), während die Austrittsarbeit der LiF/Al-Kathode [66] und die HOMO- und LUMO-Lagen der organischen Halbleiter [38, 52] der Literatur entnommen sind.

E Betrachtung zweier gegeneinander verschobener Gaußkurven als Interpretationshilfe für XP-Spektren

Die Interpretation sehr breiter Emissionslinien ist schwierig, da mehrere einzelne Emissionslinien in dem Spektrum enthalten sein können, die in ihrer Bindungsenergie nicht getrennt voneinander gemessen werden können. Um diesen Sachverhalt zu veranschaulichen, soll im Folgenden beispielhaft die Überlagerung zweier Gaußkurven betrachtet werden. Dabei wurden nachstehende Daten und Annahmen zugrundegelegt:

- Die zu überlagernden Gaußkurven werden mit y_1 und y_2 bezeichnet, die Summenkurve wird y genannt.
- Beide Gaußkurven haben *gleiche Standardabweichungen*. Die Standardabweichung entspricht der für ein Experiment aus Kalibrationsdaten ermittelten Auflösung (Gaußweite) des Messgerätes. Hier wurde beispielhaft mit dem für das Grenzflächenexperiment „Li₃PO₄“ auf Alq₃ gemessenen Wert (445,85 meV) gerechnet.
- Da diese Betrachtung vor allem für die O 1s- und P 2p-Spektren wichtig ist, bei denen (mindestens) eine intensitätsstarke und intensitätsschwache Komponente nebeneinander vorliegen, besitzt *eine der Gaußkurven* (y_2) in diesen Beispielen beispielhaft die *doppelte Intensität*.
- Um qualitativ zu veranschaulichen, wie sich die Überlagerung zweier Gaußkurven auf die *Summenkurve* auswirkt, wurden *beide Kurven in Vielfachen der Gaußweite σ gegeneinander verschoben* (siehe Gleichung 31).

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x - b\sigma)^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{mit } b \in \mathbb{Q}^+ \quad (31)$$

- Die Achsen der Kurven haben willkürliche Einheiten, wobei die Abszisse im XP-Spektrum der Bindungsenergieachse entspräche und die Ordinate der Intensitätsachse.

Abbildung E zeigt das Ergebnis der Untersuchung. Sind die Gaußkurven bis zum 1,5-fachen der Gaußweite gegeneinander verschoben, so ist die resultierende Summenkurve noch symmetrisch und besitzt nur ein Maximum. Erst ab einer Verschiebung von etwa $1,8 \cdot \sigma$ tritt eine deutlichere Asymmetrie auf und für $2 \cdot \sigma$ schließlich eine Schulter auf Seiten der intensitätsschwächeren Komponente. Für noch größere Verschiebungen sind zwei getrennte Maxima erkennbar.

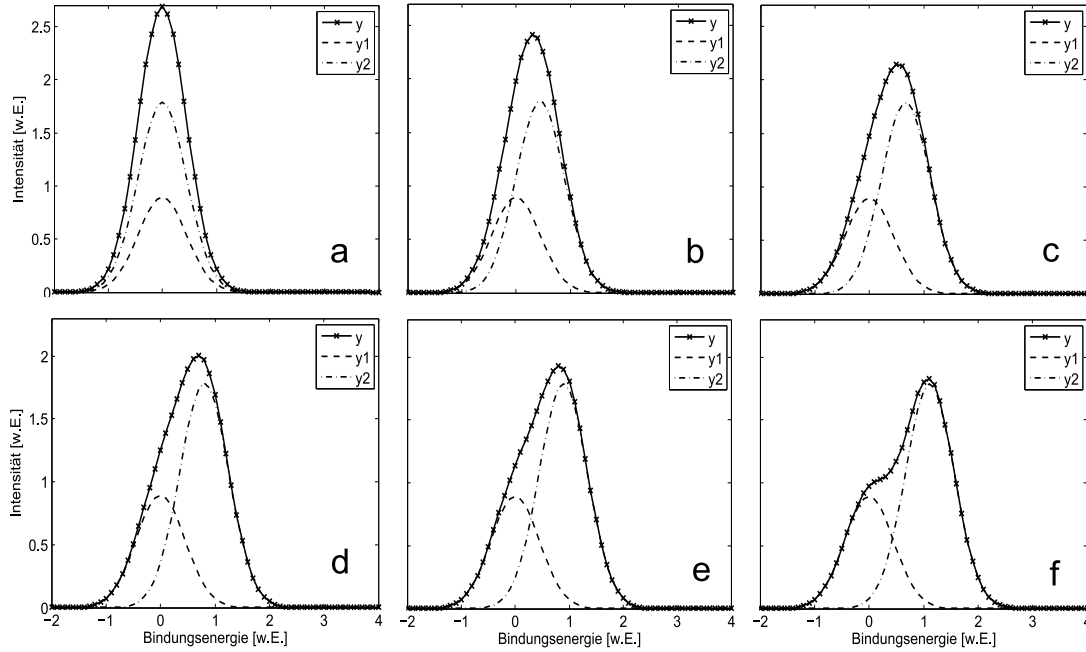


Abbildung 65.: Überlagerung zweier Gaußkurven gleicher Gaussweite σ und unterschiedlicher Intensität. Die Verschiebung der Kurven zueinander beträgt in a) $b=0$, in b) $b=1$, in c) $b=1,5$, in d) $b=1,8$, in e) $b=2$ und in f) $b=2,5$.

F Verwendete Parameter zur Abschätzung des Dipolmoments von AlPO_4

Tabelle 9.: Auflistung der verwendeten Parameter zur Abschätzung des Dipolmoments von AlPO_4 . Bindungsabstände d und Bindungswinkel gemäß [167] (a) und Kernladungszahlen Z^+ (Anzahl der Protonen im Kern) und Gesamtelektronenzahlen Z^- in Einheiten von e (b). Der Abstand $d'_{(P-O)}$ entspricht hier der Höhe der PO_3 -Pyramide.

(a)		(b)							
Größe	Wert	Kerne				Elektronen			
		Kern	Z^+	Anzahl	$\sum Z^+$	Ion	Z^-	Anzahl	$\sum Z^-$
$d_{(P-O)}$	152,7 pm	8O_I	8	1	8	O^{2-}	-10	1	-10
$d'_{(P-O)}$	60,7 pm	$^8O_{II}$	8	3	24	O^{2-}	-10	3	-30
$d_{(Al-O)}$	172,7 pm	^{15}P	15	1	15	P^{5+}	-10	1	-10
$d'_{(P-Al)}$	60,7 pm	^{13}Al	13	1	13	Al^{3+}	-10	1	-10
$\sphericalangle(\text{O-P-O})$	110,5°	$\sum Z^+_{ges}$ 60				$\sum Z^-_{ges}$ 60			

Literaturverzeichnis

- [1] Bernanose, A., Comte, M. und Vouaux, P. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-chimie Biologique* 50(1), 64–68, 1953.
- [2] Kepler, R.G. *Physical Review* 119(4), 1226–1229, 1960.
- [3] Pope, M., Magnante, P. und Kallmann, H.P. *Journal of Chemical Physics* 38(8), 2042–&, 1963.
- [4] Helfrich, W. und Schneider, W. *Physical Review Letters* 14(7), 229–&, 1965.
- [5] Tang, C.W. und van Slyke, S.A. *Applied Physics Letters* 51(12), 913–915, 1987.
- [6] Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., Burns, P.L. und Holmes, A.B. *Nature* 347(6293), 539–541, 1990.
- [7] *siehe www.osram-os.de.*
- [8] *Quarterly OLED shipment and forecast report.* Technischer Bericht, Display Search, 2009.
- [9] Hertel, D., Müller, C.D. und Meerholz, K. *Chemie in unserer Zeit* 39, 336–347, 2005.
- [10] Bassler, H. *Physica Status Solidi B-Basic Research* 175(1), 15–56, 1993.
- [11] Heeger, A.J. *Angewandte Chemie-international Edition* 40(14), 2591–2611, 2001.
- [12] Kessenich, E., Hoffmann, U., Heuken, M., Bertram, D., Dobbertin, T. und Heuser, K. *OPAL2008 - Organische Phosphoreszenzleuchtdioden für Anwendungen im Lichtmarkt.* BMBF-Workshop, 11.04.2008.
- [13] Zhu, F. *Organic Light-Emitting Materials and Devices - Ch.6: Transparent Electrode for OLEDs.* Taylor & Francis Group, 2006.
- [14] Neumann, F., Genenko, Y.A., Melzer, C. und von Seggern, H. *Journal of Applied Physics* 100(8), 084511, 2006.
- [15] Schröter, W. (Hg.). *Electronic structure and properties of semiconductors.* VCH, 1991.
- [16] Sze, S. und Ng, K.K. *Physics of semiconductor devices.* Wiley Interscience, 3 Auflage, 2007.
- [17] Doghish, M.Y. und Ho, F.D. *IEEE Transactions On Electron Devices* 40(8), 1446–1454, 1993.
- [18] Shih, W.K., Wang, E.X., Jallepalli, S., Leon, F., Maziar, C.M. und Taschjr, A.F. *Solid-State Electronics* 42(6), 997–1006, 1998.
- [19] Vink, T.J., Nieuwesteeg, K.J.B.M. und Oversluizen, G. *Journal of Applied Physics* 71(9), 4399–4404, 1992.
- [20] Pollack, S.R. und Morris, C.E. *Journal of Applied Physics* 35(5), 1503–&, 1964.
- [21] Miller, A. und Abrahams, E. *Physical Review* 120(3), 745–755, 1960.
- [22] Campbell Scott, J. *Journal of Vacuum Science Technology A* 21(3), 521–531, 2003.

-
- [23] Peumans, P., Yakimov, A. und Forrest, S. *Journal of Applied Physics* 93(7), 3693–3723, 2003.
- [24] Campbell, A.J., Bradley, D.D.C. und Lidzey, D.G. *Journal of Applied Physics* 82(12), 6326–6342, 1997.
- [25] Martens, H.C.F., Brom, H.B. und Blom, P.W.M. *Physical Review B* 60(12), R8489–R8492, 1999.
- [26] Forero, S., Nguyen, P.H., Brutting, W. und Schwoerer, M. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1(8), 1769–1776, 1999.
- [27] Lee, J., Park, Y., Lee, S.K., Cho, E.J., Kim, D.Y., Chu, H.Y., Lee, H., Do, L.M. und Zyung, T. *Applied Physics Letters* 80(17), 3123–3125, 2002.
- [28] Meier, M., Karg, S. und Riess, W. *Journal of Applied Physics* 82(4), 1961–1966, 1997.
- [29] Yeh, J. und Lindau, I. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 32, 1–155, 1985.
- [30] D’andrade, B.W., Datta, S., Forrest, S.R., Djurovich, P., Polikarpov, E. und Thompson, M.E. *Organic Electronics* 6(1), 11 – 20, 2005.
- [31] Shirley, D.A. *Physical Review B* 5(12), 4709–4714, 1972.
- [32] Tougaard, S. und Sigmund, P. *Physical Review B* 25(7), 4452–4466, 1982.
- [33] Rivière, J.C. und Myhra, S. (Hg.). *Handbook of surface and interface analysis: Methods for problem-solving*. Marcel Dekker Inc., 1. Auflage, 1998.
- [34] Rivière, J.C. *Surface Analytical Techniques*. Oxford University Press, 1990.
- [35] Moulder, J., Stickle, W., Sobol, P. und Bomben, K.D. *Physical Electronics Inc.* 1995.
- [36] Gries, W.H. *Journal of Vacuum Science & Technology A - Vacuum Surfaces and Films* 13(3), 1304–1309, 1995.
- [37] Meng, H. und Herron, N. *Organic Light-Emitting Materials and Devices - Ch.3: Organic Small Molecule Materials for Organic Light-Emitting Diodes*. Taylor & Francis Group, 2006.
- [38] Hill, I. und Kahn, A. *Journal of Applied Physics* 86(8), 4515–4519, 1999.
- [39] Gao, W. und Kahn, A. *Applied Physics Letters* 82(26), 4815–4817, 2003.
- [40] Wan, A., Hwang, J., Amy, F. und Kahn, A. *Organic Electronics* 6(1), 47–54, 2005.
- [41] Kahn, A., Zhao, W., Gao, W.Y., Vazquez, H. und Flores, F. *Chemical Physics* 325(1), 129–137, 2006.
- [42] Djurovich, P.I., Mayo, E.I., Forrest, S.R. und Thompson, M.E. *Organic Electronics* 10(3), 515–520, 2009.
- [43] Kijima, Y., Asai, N. und Tamura, S. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular papers short notes & review papers* 38(9A), 5274–5277, 1999.
- [44] Lee, Y., Kim, J., Kwon, S., Min, C.K., Yi, Y., Kim, J., Koo, B. und Hong, M. *Organic Electronics* 9(3), 407–412, 2008.

-
- [45] Rajagopal, A., Wu, C.I. und Kahn, A. *Journal of Applied Physics* 83(5), 2649–2655, 1998.
- [46] Hill, I., Kahn, A., Cornil, J., de Santos, D. und Brédas, J.L. *Chemical Physical Letters* 317, 444–450, 2000.
- [47] Chan, C.K., Kim, E.G., Bredas, J.L. und Kahn, A. *Advanced Functional Materials* 16(6), 831–837, 2006.
- [48] Ben Khalifa, M., Vaufrey, D. und Tardy, J. *Organic Electronics* 5(4), 187–198, 2004.
- [49] Mori, T. und Masumoto, Y. *Journal of Photopolymer Science and Technology* 19(2), 209–214, 2006.
- [50] Masumoto, Y. und Mori, T. *Thin Solid Films* 516(10), 3350–3356, 2008.
- [51] Spreitzer, H., Becker, H., Kluge, E., Kreuder, W., Schenk, H., Demandt, R. und Schöo, H. *Advanced Materials* 10(16), 1340–+, 1998.
- [52] Swensen, J.S., Soci, C. und Heeger, A.J. *Applied Physics Letters* 87(25), 253511, 2005.
- [53] *Homepage von H.C. Starck* <http://www.clevios.com>.
- [54] Kirchmeyer, S. und Reuter, K. *Journal of Materials Chemistry* 15(21), 2077–2088, 2005.
- [55] Brown, T., Kim, J., Friend, R. und Cacialli, F. *Applied Physics Letters* 75(12), 1679–1681, 1999.
- [56] Lide, D. (Hg.). *CRC Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 85th edition Auflage, 2004.
- [57] Toyoshima, S., Kuwabara, K., Sakurai, T., Taima, T., Saito, K., Kato, H. und Akimoto, K. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular papers brief communications & review papers* 46(4B), 2692–2695, 2007.
- [58] Hwang, J., Wan, A. und Kahn, A. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 64(1-2), 1 – 31, 2009.
- [59] Lu, B., Zhang, H.J., Li, H.Y., Bao, S.N., He, P. und Hao, T.L. *Physical Review B* 68(12), 125410, 2003.
- [60] Kahn, A., Koch, N. und Gao, W. *Journal of Polymer Science - Part B: Polymer Physics* 41, 2529–2548, 2003.
- [61] de Kok, M.M., Buechel, M., Vulto, S.I.E., van de Weijer, P., Meulen Kamp, E.A., de Winter, S.H.P.M., Mank, A.J.G., Vorstenbosch, H.J.M., Weijtens, C.H.L. und van Elsbergen, V. *Physica Status Solidi A* 201(6), 1342–1359, 2004.
- [62] Knapfer, M. *Physica Status Solidi A* 201(6), 1055–1074, 2004.
- [63] Kiriha ta, H. und Uda, M. *Review of Scientific Instruments* 52(1), 68–70, 1981.
- [64] Vaynzof, Y., Dennes, T.J., Schwartz, J. und Kahn, A. *Applied Physics Letters* 93(10), 103305, 2008.

-
- [65] Inumaru, K., Okubo, Y., Fujii, T. und Yamanaka, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2(16), 3681–3685, 2000.
- [66] Brown, T.M., Friend, R.H., Millard, I.S., Lacey, D.J., Butler, T., Burroughes, J.H. und Cacialli, F. *Journal of Applied Physics* 93(10), 6159–6172, 2003.
- [67] Shin, W.J., Lee, J.Y., Kim, J.C., Yoon, T.H., Kim, T.S. und Song, O. *Organic Electronics* 9(3), 333–338, 2008.
- [68] Matsushima, T. und Adachi, C. *Journal of Applied Physics* 103(3), 034501, 2008.
- [69] Matsushima, T., Jin, G.H. und Murata, H. *Journal of Applied Physics* 104(5), 054501, 2008.
- [70] You, H., Dai, Y.F., Zhang, Z.Q. und Ma, D.G. *Journal of Applied Physics* 101(2), 026105, 2007.
- [71] Tokito, S., Noda, K. und Taga, Y. *Journal of Physics D-Applied Physics* 29(11), 2750–2753, 1996.
- [72] Gassenbauer, Y. und Klein, A. *Journal of Physical Chemistry B* 110(10), 4793–4801, 2006.
- [73] Utsumi, M., Matsukaze, N., Kumagai, A., Shiraishi, Y., Kawamura, Y. und Furusho, N. *Thin Solid Films* 363(1-2), 13 – 16, 2000.
- [74] Yu, H.Y., Feng, X.D., Grozea, D., Lu, Z.H., Sodhi, R.N.S., Hor, A.M. und Aziz, H. *Applied Physics Letters* 78(17), 2595–2597, 2001.
- [75] Eisenmenger-Sittner, C. *Physik und Technologie dünner Schichten*. Skript zur Vorlesung, 2008.
- [76] Besocke, K. und Berger, S. *Review of Scientific Instruments* 47(7), 840–842, 1976.
- [77] <http://www.besocke-delta-phi.de/kelvin.htm>.
- [78] Haefer, R.A. *Oberflächen- und Dünnschichttechnologie, Bd. 1: Beschichtung von Oberflächen*. Springer Verlag Berlin, 1987.
- [79] Datta, J. *Aluminium-Werkstoffe-Datenblätter*. Aluminium-Verlag Düsseldorf, 1998.
- [80] Barth, S., Muller, P., Riel, H., Seidler, P.F., Riess, W., Vestweber, H. und Bassler, H. *Journal of Applied Physics* 89(7), 3711–3719, 2001.
- [81] Han, S.L., Wang, L.D., Lei, G.T. und Qiu, Y. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2* 44(1-7), L182–L185, 2005.
- [82] Stößel, M., Staudigel, J., Steuber, F., Blässing, J., Simmerer, J., Winnacker, A., Neuner, H., Metzendorf, D., Johannes, H.H. und Kowalsky, W. *Synthetic Metals* 111-112, 19–24, 2000.
- [83] Stößel, M., Staudigel, J., Steuber, F., Simmerer, J., Wittmann, G., Kanitz, A., Klausmann, H., Rogler, W., Roth, W., Schumann, J. und Winnacker, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 1791–1793, 1999.
- [84] Divayana, Y., Chen, B., Sun, X. und Sarma, K. *Applied Physics Letters* 88, 083508, 2006.
- [85] Arkhipov, V. und Bässler, H. *Applied Physics Letters* 77(17), 2758–2760, 2000.

-
- [86] Hill, I.G., Milliron, D., Schwartz, J. und Kahn, A. *Applied Surface Science* 166(1-4), 354–362, 2000.
- [87] Grobosch, M. und Knupfer, M. *Advanced Materials* 19(5), 754–756, 2007.
- [88] VanSlyke, S.A., Chen, C.H. und Tang, C.W. *Applied Physics Letters* 69(15), 2160–2162, 1996.
- [89] Chen, S.F. und Wang, C.W. *Applied Physics Letters* 85(5), 765–767, 2004.
- [90] Choulis, S., Choong, V.E., Patwardhan, A., Mathai, M. und So, F. *Advanced Functional Materials* 16, 1075–1080, 2006.
- [91] He, G.F., Schneider, O., Qin, D.S., Zhou, X., Pfeiffer, M. und Leo, K. *Journal of Applied Physics* 95(10), 5773–5777, 2004.
- [92] He, G.F., Pfeiffer, M., Leo, K., Hofmann, M., Birnstock, J., Pudzich, R. und Salbeck, J. *Applied Physics Letters* 85(17), 3911–3913, 2004.
- [93] Wellmann, P., Hofmann, M., Zeika, O., Werner, A., Birnstock, J., Meerheim, R., He, G.F., Walzer, K., Pfeiffer, M. und Leo, K. *Journal of The Society For Information Display* 13(5), 393–397, 2005.
- [94] Rothe, C. *Laser & Photonics Reviews* 1(4), 303–306, 2007.
- [95] Birnstock, J., Canzler, T., Hofmann, M., Lux, A., Murano, S., Wellmann, P. und Werner, A. *Journal of The Society For Information Display* 16(2), 221–229, 2008.
- [96] Campbell, I., Hagler, T., Smith, D. und Ferraris, J. *Physical Review Letters* 76(11), 1900–1903, 1996.
- [97] Bertilsson, L. und Liedberg, B. *Langmuir* 9(1), 141–149, 1993.
- [98] Li, W.J., Virtanen, J.A. und Penner, R.M. *Journal of Physical Chemistry* 98(45), 11751–11755, 1994.
- [99] Tour, J.M., Jones, L., Pearson, D.L., Lamba, J.J.S., Burgin, T.P., Whitesides, G.M., Allara, D.L., Parikh, A.N. und Atre, S.V. *Journal of The American Chemical Society* 117(37), 9529–9534, 1995.
- [100] Jung, D.R., Czanderna, A.W. und Herdt, G.C. *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films* 14(3), 1779–1787, 1996.
- [101] Schoenfish, M.H. und Pemberton, J.E. *Journal of The American Chemical Society* 120(18), 4502–4513, 1998.
- [102] Schlenoff, J.B., Li, M. und Ly, H. *Journal of The American Chemical Society* 117(50), 12528–12536, 1995.
- [103] Park, J. und Park, O. *Applied Physics Letters* 84(10), 1783–1785, 2004.
- [104] Kim, Y.E., Park, H. und Kim, J.J. *Applied Physics Letters* 69(5), 599–601, 1996.

-
- [105] Guo, T.F., Yang, F.S., Tsai, Z.J., Wen, T.C., Wu, C.I. und Chung, C.T. *Applied Physics Letters* 89(5), 053507, 2006.
- [106] Wakimoto, T., Fukuda, Y., Nagayama, K., Yokoi, A., Nakada, H. und Tsuchida, M. *IEEE Transactions On Electron Devices* 44(8), 1245–1248, 1997.
- [107] Hung, L.S., Tang, C.W. und Mason, M.G. *Applied Physics Letters* 70(2), 152–154, 1997.
- [108] Choi, H., Kim, S., Kim, W.K. und Lee, J.L. *Applied Physics Letters* 87, 082102ff, 2005.
- [109] Li, F., Tang, H., anderegg, J. und Shinar, J. *Applied Physics Letters* 70(10), 1233–1235, 1997.
- [110] Tang, H., Li, F. und Shinar, J. *Applied Physics Letters* 71(18), 2560–2562, 1997.
- [111] Zhang, D.Q., Li, Y., Zhang, G.H., Gao, Y.D., Duan, L., Wang, L.D. und Qiu, Y. *Applied Physics Letters* 92(7), 073301, 2008.
- [112] Heil, H., Steiger, J., Karg, S., Gastel, M., Ortner, H., von Seggern, H. und Stossel, M. *Journal of Applied Physics* 89(1), 420–424, 2001.
- [113] Jin, Y.D., Ding, X.B., Reynaert, J., Arkhipov, V.I., Borghs, G., Heremans, P.L. und Van der Auweraer, M. *Organic Electronics* 5(6), 271–281, 2004.
- [114] *Sicherheitsdatenblätter von Alfa Aesar für LiF und Li₃PO₄.*
- [115] Jabbour, G., Kawabe, Y., Shaheen, S., Wang, J., Morrell, M., Kippelen, B. und Peyghambarian, N. *Applied Physics Letters* 71(13), 1762–1764, 1997.
- [116] van Mensfoort, S.L.M., Vulto, S.I.E., Janssen, R.A.J. und Coehoorn, R. *Physical Review B* 78(8), 085208, 2008.
- [117] Miyata, S. und Singh Nalwa, H. (Hg.). *Organic Electroluminescent Materials and Devices*. Gordon and Breach Publishers, 1997.
- [118] Yokoyama, T., Yoshimura, D., Ito, E., Ishii, H., Ouchi, Y. und Seki, K. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Short Notes & Review Papers* 42(6A), 3666–3675, 2003.
- [119] Rajagopal, A. und Kahn, A. *Journal of Applied Physics* 84(1), 355–358, 1998.
- [120] Braun, D. und Heeger, A.J. *Applied Physics Letters* 58(18), 1982–1984, 1991.
- [121] Geffroy, B., Le Roy, P. und Prat, C. *Polymer International* 55(6), 572–582, 2006.
- [122] Kalinowski, D. *Journal of Physics D - Applied Physics* 32(24), R179–R249, 1999.
- [123] Hack, M., Hewitt, R., Urbanik, K., Chwang, A., Brown, J.J., Lu, J.P., Shih, C., Ho, J., Street, B., Ramos, T., Rutherford, N., Tognoni, K., anderson, B. und Huffman, D. *Imid/Idmc 2006: The 6th International Meeting On Information Display/The 5th International Display Manufacturing Conference, Digest of Technical Papers* S. 305–308, 2006.
- [124] Nowy, S., Krummacher, B.C., Frischeisen, J., Reinke, N.A. und Brutting, W. *Journal of Applied Physics* 104(12), 123109, 2008.

-
- [125] Jackson, J. *Klassische Elektrodynamik*. de Gruyter, 3. Auflage, 2002.
- [126] Martin, R.L., Kress, J.D., Campbell, I.H. und Smith, D.L. *Physical Review B* 61(23), 15804–15811, 2000.
- [127] *Unveröffentlichte Daten von Niels Benson*.
- [128] Rieß, W., Riel, H., Seidler, P.F. und Vestweber, H. *Synthetic Metals* 99, 213–218, 1999.
- [129] Li, Y., Zhang, D.Q., Duan, L., Zhang, R., Wang, L.D. und Qiu, Y. *Applied Physics Letters* 90(1), 012119, 2007.
- [130] Meyer, J., Hamwi, S., Bulow, T., Johannes, H.H., Riedl, T. und Kowalsky, W. *Applied Physics Letters* 91(11), 113506, 2007.
- [131] Ho, M.H., Chen, T.M., Yeh, P.C., Hwang, S.W. und Chen, C.H. *Applied Physics Letters* 91(23), 233507, 2007.
- [132] Leem, D.S., Kim, S.Y., Kim, J.J., Chen, M.H. und Wu, C.I. *Electrochemical and Solid State Letters* 12(1), J8–J10, 2009.
- [133] Huang, F., Shih, P.I., Shu, C.F., Chi, Y. und K.-Y., J.A. *Advanced Materials (zunächst Communications)* 20, 1–5, 2008.
- [134] Hasegawa, T., Miura, S., Moriyama, T., Kimura, T., Takaya, I., Osato, Y. und Mizutani, H. *SID 04 Digest of Technical Papers S*. 154–157, 2004.
- [135] Wu, C.I., Lin, C.T., Chen, Y.H., Chen, M.H., Lu, Y.J. und Wu, C.C. *Applied Physics Letters* 88(15), 152104, 2006.
- [136] Suhonen, R., Krause, R., Kozłowski, F., Sarfert, W., Pätzold, R. und Winnacker, A. *Organic Electronics* 10(2), 280 – 288, 2009.
- [137] Choong, V.E., Shi, S., Curless, J. und So, F. *Applied Physics Letters* 76(8), 958–960, 2000.
- [138] Yuan, Y., Grozea, D., Han, S. und Lu, Z.H. *Applied Physics Letters* 85(21), 4959–4961, 2004.
- [139] Grozea, D., Turak, A., Yuan, Y., Han, S., Lu, Z.H. und Kim, W.Y. *Journal of Applied Physics* 101(3), 033522, 2007.
- [140] Ding, H.J., Park, K., Gao, Y.L., Kim, D.Y. und So, F. *Chemical Physics Letters* 473(1-3), 92–95, 2009.
- [141] Kido, J. und Matsumoto, T. *Applied Physics Letters* 73(20), 2866–2868, 1998.
- [142] Walzer, K., Maennig, B., Pfeiffer, M. und Leo, K. *Chemical Reviews* 107(4), 1233–1271, 2007.
- [143] Stossel, M., Staudigel, J., Steuber, F., Blassing, J., Simmerer, J., Winnacker, A., Neuner, H., Metzendorf, D., Johannes, H.H. und Kowalsky, W. *Synthetic Metals* 111, 19–24, 2000.
- [144] Grenier, J.C. und Durif, A. *Zeitschrift für Kristallographie* 137(1), 10–16, 1973.

-
- [145] Benkhoucha, R., Wunderlich, C.C. und Wunderlich, B. *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics* 17(12), 2151–2162, 1979.
- [146] Contour, J., Salesse, A., Froment, M., Garreau, M., Thevenin, J. und D., W. *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* 4, 483, 1979.
- [147] Lax, E. (Hg.). *Taschenbuch für Chemiker und Physiker Bd. 1.* Springer Verlag, 1976.
- [148] Morgan, W.E., Stec, W.J. und Van Wazer, J.R. *Journal of the American Chemical Society* 95(3), 751–755, 1973.
- [149] Du, Y. und Holzwarth, N.A.W. *Simulation of li-ion migration in lipon electrolytes.* users.wfu.edu/natalie/presentations/es2009posters.pdf, 2009.
- [150] Sokolov, I.A., Tarlakov, Y.P., Ustinov, N.Y., Valova, N.A. und Pronkin, A.A. *Glass Physics and Chemistry* 29(3), 305–309, 2003.
- [151] Simon, J. und André, J.J. *Molecular Semiconductors.* Springer, 1984.
- [152] Guitel, J.C. und Tordjman, I. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* 32(NOV15), 2960–2966, 1976.
- [153] Shen, C., Kahn, A. und Schwartz, J. *Journal of Applied Physics* 89(1), 449–459, 2001.
- [154] Rotole, J.A. und Sherwood, P.M.A. *Chemistry of Materials* 13(11), 3933–3942, 2001.
- [155] Le, Q.T., Yan, L., Gao, Y.G., Mason, M.G., Giesen, D.J. und Tang, C.W. *Journal of Applied Physics* 87(1), 375–379, 2000.
- [156] Yoshida, T. und Sawada, S. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 47(4), 1024–1025, 1974.
- [157] Birnbaum, E.R. und Forsberg, J.H. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry -Sc, Y, La Lu Rare Earth Elements;.* Springer Verlag Berlin, 1982.
- [158] Kassner, J.L., Garcia-Porrata, A. und Grove, E.L. *Analytical Chemistry* 27(4), 492–494, 1955.
- [159] Papadimitrakopoulos, F., Zhang, X.M., Thomsen, D.L. und Higginson, K.A. *Chemistry of Materials* 8(7), 1363–&, 1996.
- [160] Thompson, M. und Stubley, E.A. *Analytica Chimica Acta* 119(1), 179–185, 1980. Das angegebene Ionisationspotential beträgt 8,02 eV und wurde aus dem Maximum des HOMO extrahiert. Um mit selbst gemessenen Werten vergleichbar zu bleiben, wurde das Ionisationspotential aus dem Einsatz des HOMO im UP-Spektrum abgelesen: Dies ergibt einen Wert von 7,77 eV.
- [161] Sugiyama, K., Yoshimura, D., Miyamae, T., Miyazaki, T., Ishii, H., Ouchi, Y. und Seki, K. *Journal of Applied Physics* 83(9), 4928–4938, 1998.
- [162] Deussen, M. und Bassler, H. *Chemie in unserer Zeit* 31(2), 76–86, 1997.
- [163] Olefjord, I. und Nylund, A. *Surface and Interface Analysis* 21(5), 290–297, 1994.
- [164] Olefjord, I., Mathieu, H.J. und Marcus, P. *Surface and Interface Analysis* 15(11), 681–692, 1990.

-
- [165] McDermott, J.E., McDowell, M., Hill, I.G., Hwang, J., Kahn, A., Bernasek, S.L. und Schwartz, J. *Journal of Physical Chemistry A* 111(49), 12333–12338, 2007.
- [166] Zhang, S.T., Zhou, Y.C., Zhao, J.M., Zhan, Y.Q., Wang, Z.J., Wu, Y., Ding, X.M. und Hou, X.Y. *Applied Physics Letters* 89(4), 043502, 2006.
- [167] Christie, D.M. und Chelikowsky, J.R. *Physics and Chemistry of Minerals* 25(3), 222–226, 1998.
- [168] Campbell, I., Rubin, S., Zawodinski, T., Kress, J., Martin, R. und Smith, D. *Physical Review B* 54(20), 14321–14324, 1996.
- [169] de Boer, B., Hadipour, A., Mandoc, M., van Woudenberg, T. und Blom, P. *Advanced Materials* 17(5), 621–625, 2005.
- [170] Ashcroft, N.W. und Mermin, N.D. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [171] *Colliseum - Datenbank zur Unfallrekonstruktion*; <http://www.colliseum.de>.



Danksagung

Nachdem diese Arbeit nun geschrieben ist, möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Heinz von Seggern, gilt mein besonderer Dank für die gute Betreuung, das Interesse am Gelingen meiner Arbeit und das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Bei Herrn Prof. Jaegermann möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken und für die Möglichkeit Photoemissionsmessungen durchzuführen.

Ein besonderer Dank gilt auch Dr. Christian Melzer, der immer ein offenes Ohr für Fragen hatte. In zahlreichen Diskussionen konnte ich viel von ihm lernen und habe wichtige Impulse für meine Arbeit bekommen. Danke auch für das Korrekturlesen der Arbeit und die Verbesserungsvorschläge und für deine freitäglichen Gesangsduette mit Dr. Jörg Zimmermann. Z.T. wurden auch Musikwünsche aus dem Nachbarbüro erfüllt... Ihr habt stets gute Laune verbreitet!

Bei meinen Kollegen vom Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften möchte ich mich recht herzlich für das gute Arbeitsklima und die wunderbare Zeit während der Promotion bedanken. Ohne euch hätte mir meine Arbeit nur halb so viel Spaß gemacht!

Eva Feldmeier danke ich für ihre Kreativität und Katja Stegmaier für ihre Begeisterungsfähigkeit, Christopher Siol für seinen unerschöpflichen Enthusiasmus und Martin Schidleja für seinen Optimismus. Ein besonders herzliches Dankeschön möchte ich meinen Bürokollegen Oliver Ottinger, Lorenz Kehrler und Dan Walker aussprechen. Mit euch kann man nicht nur ausgiebig fachlich diskutieren, sondern auch wunderbar lachen und sich bei kreativen Pausen neue Motivation und Energie zum Forschen holen.

Gabi Andreß gilt mein Dank für die Hilfe bei der Vorbereitung und Durchführung vieler Experimente und auch der moralischen Unterstützung im Labor. Ebenso wäre die Kommunikation mit der Bedampfungsanlage ohne die „magischen Hände“ unseres Technikers Bernd Stoll häufig nicht möglich gewesen. Für die Unterstützung bei der Realisierung konstruktiver Aufgaben möchte ich der Werkstatt des Fachbereichs danken und unserer Sekretärin Gabi Kühnemundt für ihre Unterstützung bei bürokratischen und administrativen Dingen.

Ebenso gilt mein Dank allen Kollegen aus dem OPAL 2008-Projekt. Ich durfte lernen, welche vielfältigen Aspekte es auf dem Weg zur Verwirklichung von OLEDs für Beleuchtungszwecke zu beachten gibt.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie und vor allem meinen Eltern für die Unterstützung und den Rückhalt während des Studiums und der Promotionszeit bedanken. Jürgen Gassmann sage ich Danke für das Korrekturlesen von Teilen der Arbeit, ebenso Eric Mankel. Danke nicht nur für die fachliche Hilfe bei den XPS-Experimenten und deren Interpretation, sondern auch für deine moralische Unterstützung. Du warst sehr geduldig mit mir und immer für mich da.



Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Andrea Gassmann
Geburtsdatum	03.02.1981
Geburtsort	Fogarasch

Schulische Ausbildung

1987 - 1990	Grundschule Mediasch
1990 - 1991	Grundschule Langendernbach
1991 - 1997	Gymnasialer Zweig der Goetheschule Dieburg
1997 - 2000	Oberstufengymnasium Alfred-Delp-Schule Dieburg

Studium und Promotion

10/2000 - 02/2006	Studium der Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt
09/2005 - 02/2006	Diplomarbeit im Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften zum Thema „Ursache und Einfluss der Grenzflächenpassivierung auf die elektrischen Eigenschaften von organischen Feldeffekttransistoren“
05/2006 - 05/2010	Doktorarbeit im Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften zum Thema „Stabile und effiziente Kathoden für organische Leuchtdioden“

Veröffentlichungen

A. Gassmann, C. Melzer, H. von Seggern, *The $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Al}$ -bilayer: An efficient cathode for organic light emitting devices*, Journal of Applied Physics **105**(5), 084513 (2009).

A. Gassmann, C. Melzer, E. Mankel, W. Jaegermann, H. von Seggern, *Interface properties of a $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Al}$ cathode in organic light emitting diodes*, Journal of Applied Physics **105**(8), 124517 (2009).



Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, im Mai 2010

Andrea Gassmann